



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie Civil

---

**Présentée et soutenue par :**

Thomas Wattez

**le :** lundi 9 septembre 2013

**Titre :**

Détermination sous champ électrique du coefficient de diffusion effectif de  
l'eau au sein d'un matériau à base de liant hydraulique

---

**JURY**

Directrice de thèse - Mme Sylvie Lorente

Rapporteurs - M. André Revil & M. Abdelhafid Khelidj

Examineurs - Mme Anne Duhart-Barone, M. Raoul François,  
M. Xavier Bourbon & M. Kenneth Snyder

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions - INSA/UPS

**Directeur(s) de Thèse :**

Mme Sylvie Lorente

**Rapporteurs :**

M. André Revil & M. Abdelhafid Khelidj



~

# Détermination sous champ électrique du coefficient de diffusion effectif de l'eau au sein d'un matériau à base de liant hydraulique

~

*Thomas Wattez*

**CEA Cadarache – Laboratoire d'Expertise et de Caractérisation Destructive**

**INSA Toulouse – Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions**

Professeur Sylvie Lorente, INSA Toulouse – Directrice de thèse

Anne Duhart-Barone, CEA Cadarache – Encadrante de thèse



## SOMMAIRE

Sommaire .....	iii
Liste des Figures .....	vii
Liste des Tables .....	x
Nomenclature .....	xii
<b>Résumé</b> .....	xv
<b>Abstract</b> .....	xvi
<b>Remerciements</b> .....	xvii
<b>Chapitre I. Introduction générale</b> .....	1
<b>A. Contexte</b> .....	2
<b>B. Objectifs et plan de thèse</b> .....	5
<b>Chapitre II. Approche Théorique</b> .....	9
<b>A. Introduction</b> .....	10
<b>B. Mouvement Brownien et coefficient de diffusion</b> .....	10
i. Approche de Bachelier .....	10
ii. Formule de Einstein .....	11
iii. En milieu confiné .....	12
<b>C. Equation de continuité</b> .....	13
<b>D. Thermodynamique des systèmes irréversibles et isothermes</b> .....	14
<b>E. Transfert de matière électriquement neutre</b> .....	17
i. Loi de Fick .....	17
ii. Loi de diffusion dans un matériau poreux .....	17
<b>F. Transfert de matière électriquement chargée</b> .....	18
i. Expression du potentiel électrique .....	18
ii. Activité chimique .....	19
iii. Electroneutralité .....	21
iv. Facteur de formation – loi de Nernst-Einstein .....	22
<b>G. Milieu poreux réactif – isothermes d'interaction</b> .....	24
i. Loi de diffusion dans un matériau réactif .....	24
ii. Interactions Chlore – Matrice cimentaire .....	26
iii. Interactions Césium – Matrice cimentaire .....	29

iv. Interactions Eau tritiée – Matrice cimentaire .....	30
<b>Chapitre III. Diffusion naturelle à l'eau tritiée .....</b>	<b>31</b>
<b>A. Introduction .....</b>	<b>32</b>
<b>B. Essai normé .....</b>	<b>32</b>
i. Description de l'essai .....	33
ii. Cumul expérimental en fonction du temps et mesure d'activité .....	35
iii. Obtention du coefficient de diffusion et de la porosité .....	36
<b>C. Prise en compte de la décroissance .....</b>	<b>41</b>
i. Loi de diffusion modifiée .....	41
ii. Obtention de la solution analytique .....	42
iii. Impact sur la détermination du coefficient de diffusion .....	45
<b>D. En résumé .....</b>	<b>50</b>
<b>Chapitre IV. Technique accélérée .....</b>	<b>53</b>
<b>A. Introduction .....</b>	<b>54</b>
<b>B. Etat de l'art et essai de migration .....</b>	<b>54</b>
i. Transfert des ions chlorure .....	55
ii. Décontamination en césium .....	61
iii. Spectroscopie d'impédance .....	63
iv. Définition d'un protocole de Migration .....	66
v. Améliorations et calcul d'incertitude .....	71
<b>C. En résumé .....</b>	<b>74</b>
<b>Chapitre V. Matériaux d'intérêt .....</b>	<b>77</b>
<b>A. Introduction .....</b>	<b>78</b>
<b>B. Définitions générales sur les matériaux cimentaires .....</b>	<b>78</b>
i. Fabrication d'un ciment .....	78
ii. Processus d'hydratation .....	79
iii. Solution porale .....	80
<b>C. Matériaux d'intérêt .....</b>	<b>81</b>
i. Bétons ANDRA .....	82
ii. Mortier CEA .....	83
iii. Bétons de CEM-I et de CEM-V .....	84
iv. Pâte de ciment de CEM-V .....	87
v. Béton de haut confinement .....	88
<b>D. Préparation des éprouvettes .....</b>	<b>89</b>

i.	Moulage et découpe.....	89
ii.	Protocole de saturation.....	90
<b>Chapitre VI.</b>	<b>Impact de la conservation et des paramètres métrologiques .....</b>	<b>95</b>
<b>A.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>96</b>
<b>B.</b>	<b>Bétons Andra .....</b>	<b>96</b>
i.	Historique et extraction de la solution porale .....	96
ii.	Essais en migration sous champ électrique constant .....	97
iii.	Essais en spectroscopie d'impédance.....	98
iv.	Interprétations et conclusions.....	99
<b>C.</b>	<b>Mortier CEA.....</b>	<b>100</b>
i.	Historique .....	100
ii.	Essais en diffusion naturelle .....	101
iii.	Essais en Migration sous champ électrique constant .....	103
iv.	Essais complémentaires en spectroscopie d'impédance .....	107
v.	Interprétations et conclusions.....	108
<b>D.</b>	<b>Solution de saturation .....</b>	<b>111</b>
i.	Contexte de l'étude et matériaux.....	111
ii.	Protocole suivi .....	112
iii.	Essais en migration .....	114
iv.	Essais additionnels en spectroscopie d'impédance .....	115
v.	Interprétations et conclusions.....	116
<b>E.</b>	<b>Champ électrique.....</b>	<b>118</b>
i.	Contexte et matériaux.....	118
ii.	Bétons Andra.....	118
iii.	Mortier CEA .....	120
<b>F.</b>	<b>En résumé .....</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre VII.</b>	<b>Comparaison Migration - Diffusion .....</b>	<b>123</b>
<b>A.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>124</b>
<b>B.</b>	<b>Pâte de ciment à base de CEM-V .....</b>	<b>124</b>
i.	Contexte de l'étude et matériau .....	124
ii.	Protocole suivi .....	125
iii.	Essais en migration .....	126
iv.	Essais en diffusion naturelle .....	127
v.	Interprétations et conclusions.....	129

<b>C. Béton de haut confinement.....</b>	<b>130</b>
i. Matériau et protocole suivi .....	130
ii. Essais en diffusion naturelle et porosité accessible .....	132
iii. Essais en migration .....	134
iv. Interprétations et conclusions .....	135
<b>D. Conclusions sur la comparaison Migration – Diffusion .....</b>	<b>136</b>
<b>Chapitre VIII. Etude sur le régime transitoire .....</b>	<b>139</b>
<b>A. Introduction .....</b>	<b>140</b>
<b>B. Contexte et essais de diffusion .....</b>	<b>140</b>
<b>C. Critères de validité.....</b>	<b>141</b>
<b>D. Cas du mortier CEA .....</b>	<b>144</b>
i. Valeurs sur essai complet – Mortier CEA.....	144
ii. Valeurs dans le transitoire – mortier CEA .....	144
<b>E. Cas du béton de haut confinement .....</b>	<b>146</b>
i. Valeurs sur essai complet – Béton de haut confinement .....	146
ii. Valeurs dans le transitoire – Béton de haut confinement .....	146
<b>F. Interprétations et conclusions.....</b>	<b>148</b>
<b>Chapitre IX. Conclusions et Perspectives.....</b>	<b>151</b>
<b>A. Conclusions .....</b>	<b>152</b>
<b>B. Perspectives .....</b>	<b>154</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>157</b>
1. Scintillation liquide – Technique du TDCR.....	158
2. Modèle numérique pour la diffusion naturelle.....	163
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>165</b>



## LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Classification des déchets radioactifs et exutoires (© Andra). .....	2
Figure 2 - Répartition des différentes classes de déchets radioactifs en termes de volumes produits (A) et en termes de radioactivité émise (B) (© Andra). .....	3
Figure 3 – Colis de déchets et centre de stockage de l'Aube (© Andra). .....	3
Figure 4 - Simulation d'un mouvement brownien dans le plan. ....	11
Figure 5 – Simulation d'un mouvement brownien en milieu confiné. ....	12
Figure 6 - Vue schématique des paramètres influents (Source : Byung and seung, 2004). ....	13
Figure 7 - Conservation de la masse. ....	14
Figure 8 - Approximation du taux de chlore liée en fonction de la concentration en chlore libre introduite par un isotherme de Freundlich (Source : Voinitchi et al., 2008). ....	27
Figure 9 - Concentration liée par unité de masse en fonction de la concentration libre en solution de césium $Cs^+$ (Source : Frizon et al., 2003). ....	29
Figure 10 - Vue schématique d'une cellule de diffusion. ....	33
Figure 11 - Schéma de l'essai de diffusion. ....	37
Figure 12 - Cumul d'activité dans le compartiment aval en fonction du temps. ....	39
Figure 13 - Profil de concentration en régime permanent. ....	40
Figure 14 - Profil de concentration en régime permanent avec prise en compte de la décroissance. ....	44
Figure 15 - Cumuls d'activité au cours du temps pour un traceur stable et un traceur radioactif. ....	46
Figure 16 - Sous-estimation du coefficient de diffusion effectif pour $L = 3$ cm. ....	47
Figure 17 - Sous-estimation du coefficient de diffusion effectif pour $L = 1$ cm. ....	48
Figure 18 - Cumul d'activité et flux vers le compartiment aval - Amont décroissant. ....	49
Figure 19 - Cumul d'activité et flux vers le compartiment aval - amont décroissant & temps de diffusion élevé. ....	50
Figure 20 - Vue schématique du montage de migration des chlorures (Source : Mercado et al., 2012). ....	55
Figure 21 - Condition initiale de l'essai de migration aux chlorures. ....	56
Figure 22 - Epaisseur caractéristique en fonction du temps selon le phénomène diffusif (Source : Bégué et Lorente, 2006). ....	58
Figure 23 - Quantité diffusée de chlore (Source : Lorente et al., 2007). ....	60
Figure 24 - Flux mesuré en fonction du champ électrique appliqué (Source : Lorente et al., 2007). ....	61
Figure 25 - Condition initiale de l'essai de migration du césium. ....	62
Figure 26 - Evolution expérimentale du profil de concentration en césium dans un l'échantillon au cours du temps lors de la décontamination (Source : Frizon et al., 2005). ....	62
Figure 27 - Schéma électrique équivalent (Source : Mercado et al., 2012). ....	64
Figure 28 - Exemple de diagramme de Nyquist obtenu avec la technique de Spectroscopie d'impédance (Source : Mercado, 2012). ....	65
Figure 29 - Schéma Cellule de migration. ....	66
Figure 30 - Schéma montage électrique de migration. ....	67
Figure 31 - Condition initiale de l'essai de migration. ....	70
Figure 32 - Exemple de relevés expérimentaux de la tension et du courant en fonction du temps. ....	71
Figure 33 - Montage avec générateur de tension asservi. ....	72

Figure 34 - Exemple de relevés expérimentaux de la tension et du courant en fonction du temps - utilisation de l'asservissement. ....	72
Figure 35 - Schéma bilan du ciment (Source : De Noirfontaine, 2000). ....	80
Figure 36 – Mortier CEA - Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie mercure. ....	84
Figure 37 – Bétons CEM-I et CEM-V - Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie mercure (source : Mercado, 2012). ....	86
Figure 38 – Pâte de ciment de CEM-V - Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie mercure (source : Mercado, 2012). ....	88
Figure 39 - Carotte moulée de matériau cimentaire. ....	89
Figure 40 - Porosité atteinte en fonction du temps de mise en saturation. ....	92
Figure 41 - Porosité atteinte en fonction du temps pour deux protocoles de mise en saturation. ....	93
Figure 42 – Bétons Andra - Comparaison coefficients de diffusion effectifs en migration et en EIS. .	100
Figure 43 – Mortier CEA - Ratio $QL/\Delta c$ en fonction du temps pour les trois échantillons. ....	102
Figure 44 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif et cinétique chimique en fonction du temps - Solution Mercado. ....	104
Figure 45 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif et cinétique chimique en fonction du temps – Solution Codina. ....	105
Figure 46 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif et cinétique chimique en fonction du temps – Solution Khitab. ....	106
Figure 47 – Mortier CEA - Résultats en migration et en EIS en fonction du temps de mise en contact pour les trois solutions. ....	107
Figure 48 - Coefficient de cinétique $k$ déduit sur 110 jours en fonction de la force ionique de la solution de saturation. ....	109
Figure 49 – Mortier CEA - Résultats en migration, en EIS et en diffusion naturelle en fonction du temps de mise en contact. ....	110
Figure 50 – Vue schématique du protocole suivi - cas du béton de CEM-V. ....	113
Figure 51 – Béton de CEM-I - Coefficients de diffusion en migration et en EIS en fonction de la force ionique. ....	117
Figure 52 – Béton de CEM-V - Coefficients de diffusion en migration et en EIS en fonction de la force ionique. ....	117
Figure 53 – Bétons Andra - Tension aux bornes et courant dans le circuit. ....	119
Figure 54 – Mortier CEA - Tension aux bornes et courant dans le circuit. ....	121
Figure 55 – Pâte de ciment de CEM-V - Cumul d'activité moyen au cours du temps. ....	128
Figure 56 – Pâte de ciment de CEM-V - Activité du compartiment amont au cours du temps. ....	129
Figure 57 – Pâte de ciment de CEM-V - Comparaison des coefficients de diffusion effectifs obtenues avec les trois techniques. ....	130
Figure 58 – Béton de haut confinement - Cumuls d'activité dans le compartiment aval. ....	133
Figure 59 – Béton de haut confinement - Activité du compartiment amont au cours du temps. ....	134
Figure 60 – Divergence entre Migration et Diffusion. ....	136
Figure 61 – Protocole et hypothèses pour la technique de migration. ....	137
Figure 62 – Mortier CEA - Cumuls d'activité expérimental et modélisés pour un échantillon - optimisation à 89 jours et 201 jours. ....	145
Figure 63 – Béton de haut confinement - Cumuls d'activité expérimental et modélisés pour un échantillon – Optimisation à 190 jours et 727 jours. ....	147
Figure 64 – Erreur relative sur le coefficient de diffusion effectif et sur la porosité – Mortier CEA. ..	148

## Liste des Figures

Figure 65 - Erreur relative sur le coefficient de diffusion effectif et sur la porosité - béton de haut confinement. ....	149
Figure 66 - Spectre de désintégration du tritium. ....	158
Figure 67 - Vue schématique du mélange Phase aqueuse tritiée - liquide scintillant organique. ....	159
Figure 68 - Principe de scintillation liquide (Source : Simonnet, 1986). ....	159
Figure 69 - Efficacité en fonction du TDCR pour plusieurs espèces chimiques quenchantes (Source : Deshayes, 2012). ....	162

## LISTE DES TABLES

Table 1 - Valeurs et incertitudes pour un essai de migration sous champ électrique constant. ....	74
Table 2 - Coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et facteur de formation. ....	74
Table 3- Composition chimique d'un ciment portland (CEM-I, Lafarge - Source : Frizon, 2003). ....	81
Table 4 – Bétons Andra - Composition pour 1 m <sup>3</sup> . ....	82
Table 5 – Bétons Andra - Masse volumique apparente et porosité à l'eau. ....	82
Table 6 – Mortier CEA - Composition pour 1 m <sup>3</sup> . ....	83
Table 7 – Mortier CEA - Masse volumique apparente et porosité à l'eau. ....	83
Table 8 – Bétons CEM-I et CEM-V - Composition pour 1 m <sup>3</sup> (Source : Mercado, 2012). ....	85
Table 9 – Bétons CEM-I et CEM-V - Masse volumique apparente et porosité à l'eau (Source : Mercado, 2012). ....	85
Table 10 – Bétons CEM-I et CEM-V - Composition chimique de la solution porale (Source : Mercado, 2012). ....	86
Table 11 - Composition chimique simplifiée des solutions porales (Source : Mercado, 2012). ....	87
Table 12 – Pâte de ciment de CEM-V - Masse volumique apparente et porosité à l'eau (Source : Mercado, 2012). ....	87
Table 13 – Béton de haut confinement - Masse volumique apparente et porosité à l'eau. ....	88
Table 14 - Solution de saturation bétons n°1 et n°2. ....	97
Table 15 - Grandeurs mesurées en migration sous champ électrique constant et déterminées avec leurs incertitudes associées pour un échantillon de béton n°2. ....	98
Table 16 – Bétons Andra - Facteur de formation et coefficient de diffusion effectif en migration. ....	98
Table 17 – Bétons Andra - Facteur de formation et coefficient de diffusion effectif en EIS. ....	99
Table 18 – Mortier CEA - Solutions de saturation. ....	101
Table 19 – Mortier CEA - Données expérimentales de l'essai de diffusion. ....	102
Table 20 – Mortier CEA - Comparaison des coefficients de diffusion effectifs en diffusion naturelle ou en migration pour les trois solutions. ....	103
Table 21 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif en migration en fonction du temps - solution Mercado. ....	104
Table 22 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif en migration en fonction du temps – Solution Codina. ....	105
Table 23 – Mortier CEA - Coefficient de diffusion effectif en migration en fonction du temps – Solution Khitab. ....	106
Table 24 - Composition chimique d'un laitier de haut-fourneau (source : Michel, 2009). ....	108
Table 25 - Composition et force ionique des différentes Solutions de saturation. ....	113
Table 26 – Béton de CEM-I - Coefficients de diffusion en migration pour les différentes solutions de saturation. ....	115
Table 27 – Béton de CEM-V - Coefficients de diffusion en migration pour les différentes solutions de saturation. ....	115
Table 28 – Béton de CEM-I - Coefficients de diffusion en EIS pour les différentes solutions de saturation. ....	116
Table 29 – Béton de CEM-V - Coefficients de diffusion en EIS pour les différentes solutions de saturation. ....	116

## Liste des Tables

Table 30 – Bétons Andra - Coefficient de diffusion effectif en fonction du champ électrique. ....	119
Table 31 – Mortier CEA - Facteurs de forme et coefficients de diffusion effectifs pour la gamme de champ électrique. ....	120
Table 32 – Pâte de ciment de CEM-V - Coefficients de diffusion effectifs selon les trois techniques de détermination. ....	129
Table 33 – Béton de haut confinement - Composition de la solution de saturation. ....	132
Table 34 – Béton de haut confinement - Coefficients de diffusion effectifs et porosités selon la technique de détermination employée.....	135
Table 35 - Coefficients de diffusion effectifs et porosités en fin d'essai de diffusion - béton de haut confinement. ....	141
Table 36 - Coefficients de diffusion effectifs et porosités en fin d'essai de diffusion - mortier CEA...141	
Table 37 - Quatre critères de validité et application. ....	143
Table 38 - Valeurs et critères associés après 253 jours - mortier CEA. ....	144
Table 39 – Mortier CEA - Valeurs et critères associés sur tous les intervalles. ....	145
Table 40 - Valeurs et critères associés après 1478 jours - Béton de haut confinement. ....	146
Table 41 – Béton de haut confinement - Valeurs et critères associés sur tous les intervalles.....	147

## NOMENCLATURE

### Alphabet latin

$a$	= activité chimique ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$A$	= activité volumique ( $\text{Bq.mL}^{-1}$ )
$c$	= concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$C_B$	= concentration liée par unité de masse ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )
$C_E$	= capacité électrique d'une électrode (F)
$C_{\text{mat}}$	= capacité électrique d'un matériau (F)
$D$	= coefficient de diffusion apparent ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_0$	= coefficient de diffusion en dilution infinie ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_e$	= coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$E$	= champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )
$F$	= constante de Faraday ( $\text{A.s.mol}^{-1}$ )
$f$	= fréquence (Hz)
$F_F$	= facteur de formation
$F_I$	= force ionique ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$I$	= courant électrique (A)
$I_{\text{cr}}$	= force ionique critique ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$j$	= densité de courant électrique ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$J$	= flux de matière ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k$	= constante temporelle de réaction selon la cinétique chimique ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_B$	= constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$L$	= épaisseur de l'échantillon (m)
$L_{ij}$	= coefficient de liaison en thermodynamique des systèmes irréversibles
$m_{\text{ech}}$	= masse d'un échantillon saturé (kg)
$m_{\text{sec}}$	= masse d'un échantillon sec (kg)
$N$	= nombre d'espèces ioniques en solution
$p$	= porosité accessible du matériau
$P$	= potentiel d'interactions
$Q$	= activité cumulée (Bq)
$R$	= constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$r$	= rayon d'une particule (m)
$R_E$	= résistance électrique d'une électrode ( $\Omega$ )
$R_{\text{mat}}$	= résistance électrique d'un matériau ( $\Omega$ )
$S$	= surface ( $\text{m}^2$ )
$T$	= température (K)
$t$	= temps (s)
$t_{1/2}$	= temps de demi-vie d'une espèce radioactive (s)
$t_{\text{diff}}$	= temps caractéristique de diffusion (s)
$t_{\text{elec}}$	= temps caractéristique de migration (s)
$t_{\text{radio}}$	= temps caractéristique de décroissance radioactive (s)

## Nomenclature

$t_{\text{transition}}$  = temps caractéristique de transition entre migration et diffusion (s)

$u$  = mobilité électrique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )

$V$  = volume ( $\text{m}^3$ )

$x$  = abscisse de déplacement (m)

$Z$  = impédance électrique ( $\Omega$ )

## Alphabet grec

$\Delta c$  = activité volumique initiale du compartiment amont ( $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\Delta c_{\text{Cl}^-}$  = concentration en chlore ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\Delta U$  = tension appliquée (V)

$K$  = critère de stabilité

$\Pi$  = probabilité d'émission

$\Omega$  = efficacité de détection

$\alpha$  = constante

$\beta$  = constante

$\delta$  = constrictivité

$\varepsilon$  = permittivité électrique ( $\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\varepsilon_{\text{num}}$  = erreur d'appréciation numérique

$\gamma$  = coefficient d'activité chimique

$\eta$  = viscosité dynamique ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

$\varphi$  = potentiel électrique (V)

$\lambda$  = constante radioactive ( $\text{s}^{-1}$ )

$\lambda_i$  = conductivité électrique équivalente d'une espèce ionique ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\mu$  = potentiel électrochimique ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\rho_{\text{eau}}$  = masse volumique de l'eau ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_s$  = masse volumique sèche ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\sigma_{\text{mat}}$  = conductivité électrique d'un matériau saturé ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\sigma_0$  = conductivité électrique d'une solution ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\tau$  = tortuosité

$\omega$  = pulsation ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )

## Abréviations

A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (notation cimentière)

C = CaO (notation cimentière)

CPM = Coups Par Minute

DPM = Désintégrations Par Minute

EDL = Electrical Double Layer

EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy

H =  $\text{H}_2\text{O}$  (notation cimentière)

## Nomenclature

S =  $\text{SiO}_2$  (notation cimentière)

TDCR = Triple to Double Coincidence Ratio

## Indices et exposants

0	en indice, en dilution infinie
e	en indice, grandeur effective
i	en indice, espèce chimique
~	en accent, grandeur adimensionnée



# RESUME

La sûreté du stockage des déchets radioactifs repose en grande partie sur la capacité de confinement du conteneur et de l'ouvrage qui lui sont dédiés. Dans le cas des déchets radioactifs de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC), cette propriété de confinement, assurée par des matrices solides à base de matériaux cimentaires, est mesurée sur la base d'un essai de diffusion naturelle, consistant à faire traverser un traceur, de type radioactif, dans un échantillon représentatif, duquel on retire, *a posteriori*, un coefficient de diffusion. L'évolution de ces matériaux et les améliorations apportées à la fabrication de nouvelles enveloppes de confinement induisent des durées d'essai pouvant atteindre plusieurs années.

L'objectif premier de ce travail consiste en la détermination du coefficient de diffusion effectif d'une espèce de référence, qui sera dans notre cas l'eau tritiée, dans un intervalle de temps réduit. L'approche théorique repose sur la compréhension du phénomène de transport d'espèces ioniques en solution soumises à un champ électrique. Sur les bases d'un protocole expérimental clairement établi et de la définition du facteur de formation, caractéristique topologique intrinsèque du réseau poreux, il a été possible de déterminer le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée d'une gamme de bétons et de mortier d'intérêt, et cela en seulement quelques heures.

Dans un second temps, la comparaison de l'essai de migration sous champ électrique constant, développé dans ce travail, avec l'essai classique de diffusion naturelle à l'eau tritiée a mis en exergue deux points cruciaux. La non-prise en compte de la décroissance radioactive du tritium dans l'interprétation de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée amène une sous-estimation non-négligeable de la valeur du coefficient de diffusion. La conservation, lors de leur phase de maturation, des matériaux d'essais dans des conditions inadaptées, induit des mesures selon la technique de migration sous champ électrique constant disparates et non répétables.

Dans un dernier temps, la validation complète de la technique électrocinétique, sujet initial de ce travail, repose sur la vérification des hypothèses théoriques énoncées au préalable. Le facteur de formation, et *a fortiori* le coefficient de diffusion effectif, est une grandeur indépendante de la force ionique de la solution porale du matériau considéré, cela pour une gamme de solution courante dans le domaine des matériaux cimentaires. Le facteur de formation s'avère aussi indépendant de l'amplitude du champ électrique appliqué, aussi pour une gamme et des durées d'essai adaptées aux conditions de mesures définies dans le protocole. Enfin, lorsque les valeurs de coefficients de diffusion effectifs obtenues en migration et diffusion naturelle à l'eau tritiée sont comparées sur plusieurs formulations maîtrisées de matériaux cimentaires.

Mots clés : diffusion, migration, matériaux cimentaires, déchets radioactifs, eau tritiée, force ionique, champ électrique constant.

# ABSTRACT

The safety and the reliability of a radioactive waste repository rely essentially on the confinement ability of the waste package and the storing structure. In the case of the low-level and intermediate level short-lived radioactive waste, the confinement property, relying on solid matrices made of cement-based materials, is assessed through a natural diffusion test, using a radioactive tracer, from which an effective diffusion coefficient is deduced. The evolution of the materials and more particularly the enhancement of the confinement properties of cement-based materials lead to test duration from a couple of months to a couple of years.

The main objective of the present work involves the determination of the effective diffusion coefficient of reference chemical species, in our case the tritiated water, within a shorter time. The theoretical foundation is based on the description of ionic species mass transfer under the effects of an electrical field. With the definitions of a precise experimental protocol and of a formation factor, considered as an intrinsic topological feature of the porous network, it is possible to determine the effective diffusion coefficient of tritiated water for various types of concretes and mortars, and this within a few hours only.

The comparison between the developed accelerated test, based on the application of a constant electrical field, and the normed natural diffusion test, using tritiated water, underlined two critical issues. First, omitting the impact of the radioactive decay of tritium during a natural diffusion test, leads to a non-negligible underestimation of the effective diffusion coefficient. Second, maintaining samples in high relative humidity conditions after casting is essential in order to avoid contrasted and unrelated results when performing the electrokinetic tests.

Eventually, the validation of the electrokinetics technique, main objective of this work, rests on the assessment of the theoretical hypothesis previously formulated. The formation factor, as well as the effective diffusion coefficient, does not depend on the ionic strength of the material pore solution, this being validated for solutions of different composition encompassing the cement materials pore solution diversity. The formation factor also does not vary when the amplitude of the applied electrical field varies, provided both the test duration and the electrical field amplitude are kept within acceptable boundaries. Finally, the comparison between the values of the effective diffusion coefficient obtained with both the constant field migration test and the natural diffusion techniques, for perfectly conditioned and prepared materials, leads us to invalidate the assumption that the effects of the double electrical layer are negligible.

Keywords: diffusion, migration, cement-based materials, radioactive waste, tritiated water, ionic strength, constant electrical field.

# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire d'Expertise et de Caractérisation Destructive du CEA Cadarache et le Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions de l'INSA – Université Paul Sabatier de Toulouse, sur la base d'un financement commun à l'Agence Nationale de gestion des déchets Radioactifs et au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Cadarache.

Je tiens à remercier en premier lieu Mme Anne Duhart-Barone et Mme Sylvie Lorente, pour avoir accompagné, dirigé et confié ce travail de thèse sur ces trois années. La propension internationale de Sylvie et les encouragements d'Anne en toute circonstance m'ont donné l'opportunité de présenter et confronter ce travail à plusieurs reprises, que ce soit au sein de la communauté scientifique ou auprès des acteurs industriels. A titre personnel, je considérerai qu'au-delà de la formation scientifique et technique inhérente à un doctorat, leur encadrement constitue surtout une part d'éducation. Qu'elles en soient remerciées.

Mes remerciements vont bien évidemment aux membres du jury de cette thèse. Tout d'abord, M. André Revil (Colorado School of Mines) et M. Abdelhafid Khelidj (Université de Nantes) pour avoir accepté de porter un regard entier et critique sur ce mémoire dans leur qualité de rapporteurs de thèse. Mes remerciements aussi à M. Raoul François (INSA Toulouse) et M. Kenneth Snyder (National Institute of Standards and Technologies) pour leur investissement, leurs remarques et questions lors de la soutenance de thèse.

Toute ma gratitude à Dominique Carré, chef du LECD (CEA Cadarache), pour son investissement constant sur ces trois années, autant au niveau logistique, humain que technique. Mes remerciements aussi à Jean-Philippe Dancausse (CEA Marcoule) et Christophe Icard (CEA Cadarache), respectivement ancien et nouveau chef du SEEC, pour leur implication et leur présence aux diverses étapes de ce parcours. Merci aussi, et encore, à l'ensemble du LECD, aux membres du SEEC et plus généralement au personnel présent sur Chicade, pour leur soutien et leur bonne humeur à toute épreuve.

Mes remerciements à Xavier Bourbon, aussi membre du jury, Guillaume Camps, Stéphane Soulet et Julien Recarte, en charge, pour le compte de l'Andra, du suivi de la thèse, pour les discussions variées et constructives autour des aspects aussi bien scientifiques que purement applicatifs. Que la construction de cet « édifice d'une technique » perdure.

Bien entendu, une place toute particulière doit être accordée à mes parents et mon frère pour leur soutien et leur amour permanent dans ces huit années d'études (et surtout les nombreux déménagements qui allaient de pair).

A mes amis, où qu'ils soient, où qu'ils aillent ; aux lycéens, Judith, Myrtille, Martin, Clothilde, Aurélien, Maxime, Robin, Jonas, Jérôme ; à mon binôme breton, Jean-François ; aux anciens Goultois et Gordien, Simon et Albin ; aux Lafargiens, Carolina et Olivier ; aux grenobloises, Héléna et

## Remerciements

Mathilde ; to the British and newlyweds, Catriona and Jacob ; to the kindly-stubborn, Corinna ; à ma première stagiaire, Marie ; à ma filleule bretonne-germanisante et thésarde, Soizic ; aux laborieux-culinaires de Cadarache, Anais, Guillaume, Rémy, Gaëlle, Valérie et Jean-Pierre ; à mes deux collègues et prédécesseurs doctorants, Hugo et Cédric ; vous trouverez ici la plus simple expression de ma gratitude pour votre présence et pour ce que nous avons partagé. Merci à vous.

« Chers Monsieur et Madame Tatin,  
à quel artifice malhabile vos filles furent-elles nourries ?  
Je n'exprimerai mes desseins qu'ainsi,  
artillons de pâtes, de riz, d'œufs et d'huile – que dis-je ? »

**Rudyard** – *Causes et Pain perdus, Inc.*

*A mes grands-pères Albert et Pierre, l'Enfance et l'Histoire,  
A ma grand-mère Ginette, aux étés Gordiens,*



# **Chapitre I.**

## **INTRODUCTION GENERALE**

## A. CONTEXTE

La radioactivité est un phénomène naturel donnant lieu à la transformation spontanée d'un atome initialement dans un état d'instabilité, vers un état de plus grande stabilité, par émission d'énergie sous la forme de particules ou de rayonnements électromagnétiques. Depuis sa découverte à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle par Henri Becquerel (1852-1908), la radioactivité a connu un nombre croissant d'applications que ce soit dans l'industrie (production d'électricité), dans les sciences du vivant (médecine, recherche en biologie), ou encore dans les sciences de la terre (archéologie, géologie et hydrogéologie).

La maîtrise d'un phénomène physique et sa transposition par l'homme à des méthodes et des techniques industrielles induisent, le plus souvent, la génération de déchets. Dans le cas particulier des déchets radioactifs, qui nous intéressera tout au long de ce travail, il est indispensable de prendre en compte les risques d'ordre sociétal que ces derniers présentent pour l'homme.

En France, afin de prévenir au mieux ces risques, l'évolution de la législation au cours de ces dernières décennies a permis la mise en place d'un système complet et complexe de gestion des déchets radioactifs et de surveillance de ces moyens de gestion. Ainsi, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) a été créée en 1991, suite à l'adoption de la loi Bataille (loi n° 91-1381, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs), avec pour objectifs principaux, la gestion et l'entreposage des déchets radioactifs, ainsi que la recherche et l'amélioration de moyens de stockage. Cette dernière classe les déchets radioactifs selon deux critères essentiels : la période et le niveau de radioactivité (voir figure 1).

PÉRIODE				
ACTIVITÉ		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
	Très faible activité (TFA)	<i>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles</i>	<i>Stockage de surface</i> (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)		<i>Stockage de surface</i> (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	<i>Stockage à faible profondeur</i> (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		<i>Stockage réversible profond</i> (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

FIGURE 1 – CLASSIFICATION DES DECHETS RADIOACTIFS ET EXUTOIRES (© ANDRA).

La production d'électricité, *via* les cinquante-deux réacteurs nucléaires en fonctionnement sur le territoire français, et la recherche sont les principales sources de génération de déchets radioactifs. Selon la durée de vie et le niveau d'activité de ces déchets, différents exutoires pour leur stockage ou leur entreposage sont employés, ou encore à l'étude comme dans le cas des déchets de Haute Activité (HA).



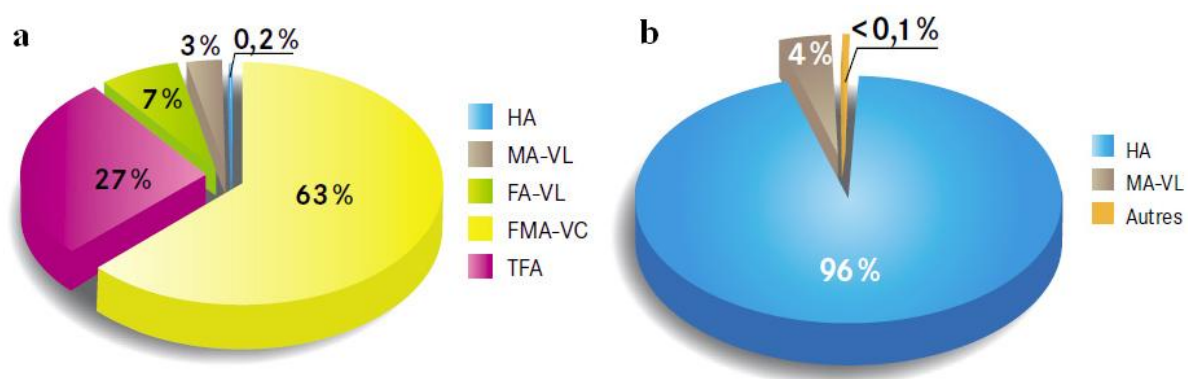


FIGURE 2 - REPARTITION DES DIFFERENTES CLASSES DE DECHETS RADIOACTIFS EN TERMES DE VOLUMES PRODUITS (A) ET EN TERMES DE RADIOACTIVITE EMISE (B) (© ANDRA).

Comme indiqué par la figure 2, les déchets de Haute Activité représentent la grande majorité de la radioactivité émise (96%), tout en ne constituant qu'une part infime du volume de déchets produits (moins de 1%). *A contrario*, les déchets de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) représentent une très faible part de la radioactivité (moins de 1%), tout en constituant la majorité du volume de déchets à stocker (63%). De ce fait, une solution de stockage durable de cette catégorie de déchets radioactifs, comme de toutes les autres catégories, s'avère indispensable.

Le Centre de Stockage de l'Aube (CSA), ayant ouvert ses portes au mois de janvier 1992, accueille les déchets radioactifs de type Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC). La phase de remplissage de ce dernier doit durer soixante ans et sera suivie par une phase dite de surveillance qui durera environ trois cent ans, temps nécessaire pour que la radioactivité émise par les déchets décroisse naturellement jusqu'à un niveau proche de la radioactivité naturelle.



FIGURE 3 – COLIS DE DECHETS ET CENTRE DE STOCKAGE DE L'AUBE (© ANDRA).

Les moyens mis en œuvre pour le stockage des déchets radioactifs se doivent d'assurer un confinement efficace sur la durée escomptée du stockage. Afin d'éviter toute dissémination de matière radioactive, quel que soit son état physique (solide, liquide, gaz), le CSA repose sur le concept multi-barrières. On en dénombre précisément trois :

- Le colis, conteneur du déchet,
- L'ouvrage de stockage, dans lequel les colis vont être placés,
- La couche géologique, emplacement du site de stockage.

Alors qu'une couche d'argile imperméable constitue, dans sa quasi-totalité, la troisième barrière, les deux premiers niveaux sont, quant à eux, assurés par des matrices solides à base de matériaux cimentaires. L'ouvrage de stockage est, dans son essentiel, assuré par une structure en béton armé, tandis que le colis est, selon son format, intégralement constitué par une épaisseur définie de liant hydraulique ou issu de l'assemblage d'une enveloppe de métal et d'un liant hydraulique, servant à l'immobilisation des déchets.

Afin d'assurer une qualité optimale des matériaux cimentaires impliqués, l'Andra définit un groupe de grandeurs physico-chimiques à déterminer dans des conditions de mesure précises, grandeurs qui, *a posteriori*, dimensionneront les deux premiers niveaux de barrières. On parle alors d'Épreuves Techniques. Celles-ci se divisent en deux catégories : les épreuves dites non-destructives, reposant principalement sur des méthodes d'imagerie (radiographie, tomographie et interrogation neutronique) ainsi que sur des mesures sur colis entier (relargage de gaz chargés en radionucléides volatils) et les épreuves dites destructives, en partie réalisées par le Laboratoire d'Expertise et de Caractérisation Destructive (LECD) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Cadarache. Les principales sont :

- Essai de résistance mécanique à la compression : gerbage des colis dans l'ouvrage et résistance aux efforts des structures d'ouvrage,
- Essai de perméabilité aux gaz : évacuation des gaz de radiolyse afin d'éviter tout phénomène de surpression (spécifique aux colis),
- Essai de lixiviation : résistance du matériau cimentaire à un milieu chimiquement agressif,
- Essai de diffusion naturelle : capacité de confinement en phase liquide du matériau cimentaire.

Cette dernière épreuve revêt une importance toute particulière puisque, dans le cas des colis de déchets, la grandeur physico-chimique qui en est extraite définit l'épaisseur d'enveloppe minimale requise afin d'assurer un rôle de confinement sur toute la durée de stockage souhaitée.

L'épreuve, en elle-même, consiste à placer un échantillon, considéré comme représentatif du matériau dans son ensemble<sup>1</sup>, entre deux volumes de solution alcaline et d'y créer un gradient de concentration à l'aide d'une espèce chimique de référence, prenant le rôle de traceur. On parle alors d'essai en diffusion naturelle.

Au cours de ces dernières années, les progrès apportés, notamment par les producteurs de déchets, dans la définition et la fabrication des matrices cimentaires à des fins de confinement,

---

<sup>1</sup> Dans le cas des matériaux cimentaires, on entend le plus souvent par représentatif, ayant des dimensions suffisantes pour contenir toute la diversité microstructurale du matériau.

obligent les expérimentateurs à mener une telle épreuve sur des durées très étendues, pouvant atteindre plusieurs années. Un temps d'expérimentation aussi important pose plusieurs problèmes. D'un point de vue technique, les conditions de réalisation et l'interprétation de l'essai ont été initialement définies pour des mesures s'étalant sur quelques mois, il convient donc de se demander si elles sont adaptées aux temps d'expérimentation rencontrés. D'un point de vue industriel, il est clair qu'une telle durée ne peut être viable. Il devient donc indispensable de développer une technique permettant une détermination de la grandeur physico-chimique d'intérêt sur une échelle de temps réduite.

Dans le milieu du génie civil et plus précisément lorsqu'il s'agit d'évaluer la durabilité des structures béton, l'impact de l'intrusion du chlore constitue un point d'étude important. Le Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse s'avère être un précurseur dans le développement et la compréhension de techniques dites accélérées de transport du chlore en phase liquide. Celui-ci, adoptant sa forme ionique lorsque mis en solution, présente alors une mobilité fortement accrue sous l'action d'un potentiel électrique. Dans le milieu de l'énergie nucléaire et plus précisément dans le cadre de la décontamination des structures béton, il a été démontré que l'utilisation d'un potentiel électrique permet une décontamination en ion césium rapide et efficace des structures considérées. L'intérêt principal que procure une telle application vient de l'obtention des effets recherchés en l'espace de quelques jours, voire de quelques heures, alors qu'ils nécessitent en conditions environnementales, plusieurs mois ou plusieurs années. Dans tous les cas, on parle de technique accélérée ou de phénomène de migration.

## **B. OBJECTIFS ET PLAN DE THESE**

Sur la base des contextes scientifique, technique et industriel énoncés dans la partie précédente, les objectifs du travail de thèse, faisant l'objet du document suivant, sont définis de la façon suivante :

- Dans un premier temps, la réalisation d'un retour sur expérience concernant les principales techniques accélérées et leurs applications, au travers d'une étude bibliographique extensive. Le passif conjoint des deux domaines d'expertise mis en jeu dans ce travail, à savoir la gestion des déchets radioactifs et la durabilité des structures à base de matériaux cimentaires, étant considéré comme suffisamment large pour couvrir les besoins, qu'ils soient d'ordre théoriques ou techniques, des objectifs suivants.
- Ensuite, la définition d'un protocole d'essai, amenant à finalement calculer un coefficient de diffusion. Ce dernier inclut la préparation des corps d'épreuve à nécessairement réaliser en amont de l'essai, ainsi que les conditions de réalisation de celui-ci, à savoir le type de montage, sa durée et sa répétabilité, mais aussi les incertitudes liées à la mesure.
- Dans un troisième temps, l'inspection des limites d'application de la méthode ainsi définie et donc du protocole qui lui a été associé, au travers de la détermination du coefficient de diffusion d'une large variété de matériaux cimentaires.

- Enfin, dans un dernier temps, la réalisation d'un retour sur expérience spécifique à la technique de diffusion naturelle originellement employée, au travers des données et des connaissances acquises par toutes les parties intéressées dans la gestion des déchets radioactifs de type FMA-VC. Le but terminal étant une comparaison entre cette technique et celle reposant sur le phénomène de migration, développée dans le cadre de ce travail de thèse, lorsque leurs interprétations respectives sont en adéquation avec la réalité physique de l'essai mené.

Le présent mémoire, en accord avec les objectifs définis ci-dessus, se décompose en sept parties. La première contient une description du contexte de travail, ainsi qu'une définition des principaux objectifs associés.

La deuxième partie définit les notions théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans ce travail. Les aspects génériques du transfert de matière sont décrits, que ce soit à l'échelle d'une solution diluée ou d'un matériau poreux, et les définitions essentielles, touchant au coefficient de diffusion, explicitées.

La troisième partie est axée sur la technique de diffusion naturelle à l'eau tritiée. D'abord, la méthode, telle que décrite dans la norme dédiée, est brièvement décrite dans ses phases de préparation, de mesure et d'interprétation. Ensuite, l'impact de la prise en compte de la décroissance radioactive naturelle du tritium est étudié, aussi bien d'un point de vue théorique que d'un point de vue numérique.

Le quatrième chapitre s'attache à décrire la technique accélérée, cœur de ce travail de thèse. Sur la base d'un bilan bibliographique touchant les principales techniques accélérées rencontrées, un protocole permettant la détermination du coefficient de diffusion effectif à l'aide de la méthode de migration est établi. Enfin, les améliorations métrologiques et les incertitudes associées à la mesure sont détaillées.

La cinquième partie explicite les matériaux d'intérêts dans ce travail de thèse. Ces derniers étant exclusivement des matériaux cimentaires, quelques définitions générales sur les mécanismes fondamentaux de fabrication et de conservation du produit final sont apportées en préalable de la description de leur origine et de leurs caractéristiques, aussi bien physico-chimiques que microstructurales. Enfin, un paragraphe relativement succinct, mais jugé impératif dans la bonne réalisation de ce travail, s'attachera à décrire le protocole de saturation en liquide des matériaux cimentaires qui nous concernent.

La sixième partie est capitale. Elle concerne, dans un premier temps, l'importance des moyens de conservation des matériaux cimentaires après leur fabrication et leur impact sur la détermination d'un coefficient de diffusion *a posteriori*, puis dans un second temps, l'impact des paramètres d'influence d'ordre métrologique, tels que la force ionique de la solution de saturation ainsi que l'amplitude du champ électrique, le tout étant mis en valeur avec des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux préalablement décrits dans ce mémoire.

La septième partie s'attache à comparer, pour deux formulations de matériaux dont la fabrication, la conservation et la préparation ont été parfaitement contrôlées, les deux méthodes

centrales de ce travail de thèse, la diffusion naturelle au tritium et la technique accélérée développée au préalable.

La huitième partie est intégralement consacrée à une étude spécifique à l'essai de diffusion naturelle, concernant la détermination du coefficient de diffusion et de la porosité dans son régime transitoire.

Les conclusions et les perspectives constituent la neuvième et ultime partie de ce mémoire.



# **Chapitre II.**

## **APPROCHE THEORIQUE**

## A. INTRODUCTION

Le phénomène de transfert est un processus irréversible prenant place spontanément dans un système pour équilibrer ses grandeurs physico-chimiques caractéristiques. Dans le cas plus spécifique du transfert de matière, la spontanéité du phénomène trouve sa source dans l'activation thermique. La grandeur physico-chimique caractérisant la cinétique du transfert se nomme le *coefficient de diffusion*.

Ce processus prend place quel que soit l'état de la matière : solide, gaz ou liquide. Le cas de la phase liquide, pour les raisons préalablement définies dans le contexte, nous intéressera plus précisément tout au long de ce travail. L'impact du confinement spatial sur le processus microscopique présente un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit de définir les propriétés de transfert au travers d'un matériau poreux, à l'échelle macroscopique donc, et l'influence sur les grandeurs mesurables qui lui sont associées.

## B. MOUVEMENT BROWNIEN ET COEFFICIENT DE DIFFUSION

### i. APPROCHE DE BACHELIER

A l'échelle microscopique, le déplacement d'une particule dans son milieu d'existence suit un mouvement brownien. Il s'agit d'un processus stochastique, i.e. aléatoire, dépendant uniquement de la variable de temps. Lorsque la particule de référence n'est soumise à aucune autre influence extérieure que l'agitation thermique, son déplacement moyen est nul, ce qui se traduit par l'équation :

$$\langle x(t) \rangle = 0 \quad (II.1)$$

où :

$x$  = déplacement de la particule (m),

$t$  = variable de temps (s).

Dans son mémoire de thèse, Louis Bachelier (1900) propose un modèle mathématique du mouvement brownien et l'applique au monde de la finance. Ce dernier propose de non plus étudier les propriétés de la moyenne arithmétique mais de s'intéresser à la moyenne quadratique. Le résultat principal qu'il en retire s'écrit sous la forme :

$$\langle x^2(t) \rangle \propto D \cdot t \quad (II.2)$$

où :

$D$  = coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ).

Il apparaît clairement dans l'équation (II.2) que le mouvement quadratique moyen d'une particule est directement proportionnel à une grandeur, nommée coefficient de diffusion, et au temps écoulé.



Cette grandeur est caractéristique du mouvement brownien considéré, à savoir autant de l'espèce en mouvement que de son milieu de déplacement.

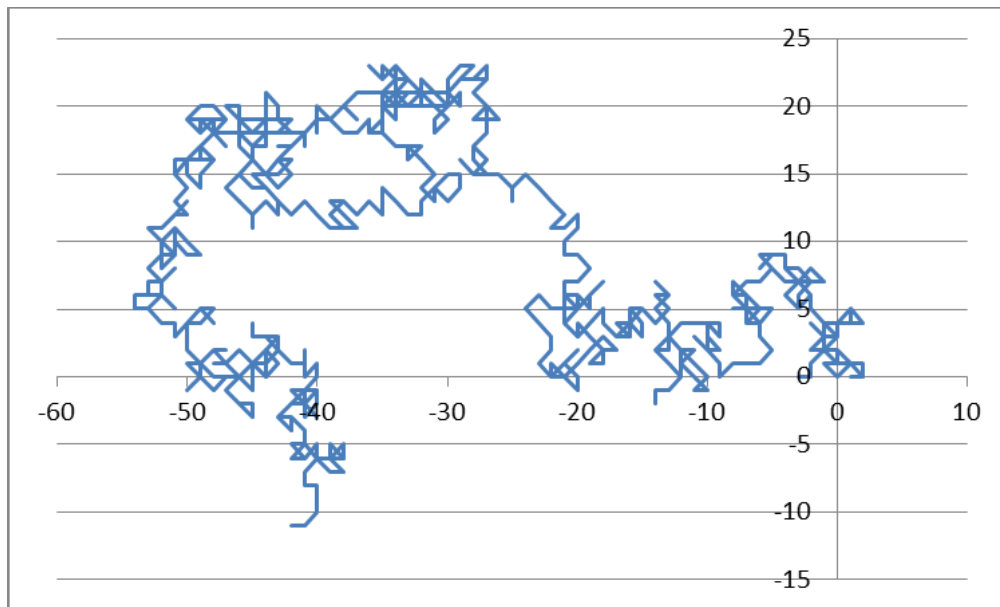


FIGURE 4 - SIMULATION D'UN MOUVEMENT BROWNIEN DANS LE PLAN.

## ii. FORMULE DE EINSTEIN

L'application de cette approche stochastique au mouvement des particules dans un milieu homogènement distribué a permis à Albert Einstein (1905) de démontrer, *via* des considérations de physique statistique, la relation liant le coefficient de diffusion d'une particule soumise à l'agitation thermique dans un liquide stationnaire et les propriétés de ce liquide.

$$D \propto \frac{k_B T}{\eta r} \quad (\text{II.3})$$

où :

$k_B$  = constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ ),

$T$  = température absolue (K),

$\eta$  = viscosité dynamique du liquide ( $\text{Pa.s}$ ),

$r$  = rayon de la particule, supposée sphérique (m).

Cette formule, aussi appelée équation de Stokes-Einstein, met en avant le fait que les propriétés diffusives d'une particule dans un milieu liquide sont directement proportionnelles à la température (agitation thermique) et inversement proportionnelles à la viscosité du liquide, ce dernier étant toujours considéré comme immobile, ainsi qu'au rayon de ladite particule.

Outre la supposition d'une forme parfaitement sphérique, Einstein considère que le milieu accessible aux particules est suffisamment grand au regard de leur mouvement, afin de négliger des effets de bords, et que ces mêmes particules sont présentes de façon éparse dans le milieu, afin de

négliger les possibles interactions entre ces dernières. Dans ces conditions, on parle de *coefficient de diffusion en dilution infinie ou en milieu libre* et on le note, pour la suite du travail,  $D_0$ .

### iii. EN MILIEU CONFINE

Dans le cas du transfert de matière au travers d'un matériau poreux, il devient impossible de considérer une des assertions de Einstein comme vraie, à savoir que l'espace disponible est infiniment grand comparé au mouvement des particules.

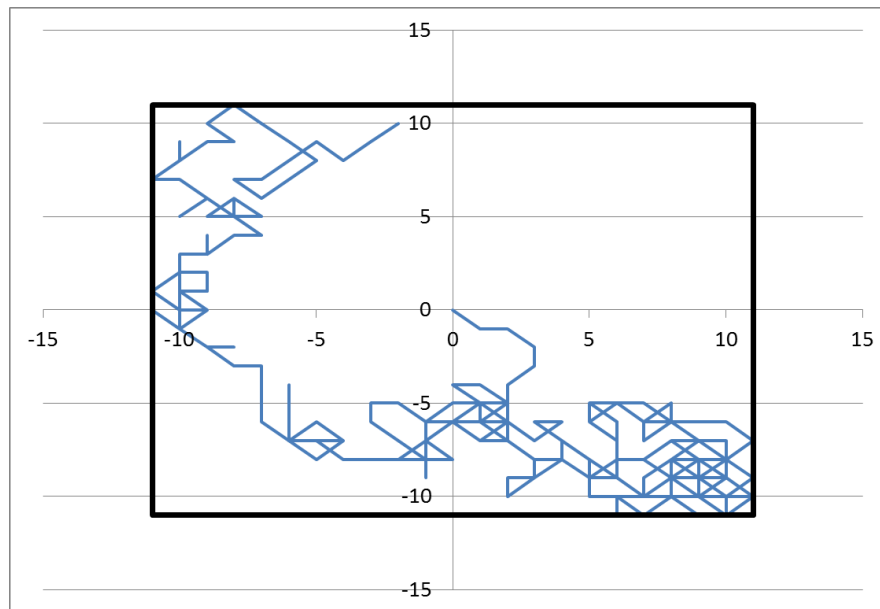


FIGURE 5 – SIMULATION D'UN MOUVEMENT BROWNIEN EN MILIEU CONFINE.

Le mouvement, à l'origine uniquement activé thermiquement, se voit ainsi contraint par la géométrie de son milieu (Fig.5). On ne peut plus parler de coefficient de diffusion en dilution infinie. A l'échelle macroscopique d'un matériau poreux, les effets globaux de ce confinement géométrique définissent un *coefficient de diffusion effectif* et l'on note, pour la suite du travail,  $D_e$ .

D'un point de vue topologique, trois grandeurs sont considérées comme influentes :

- La porosité, définie comme étant le volume de vide accessible au fluide présent dans un volume donné de matériau poreux,
- La tortuosité, définie comme étant le ratio entre le chemin parcouru par le volume accessible et la ligne reliant les extrémités de ce parcours,
- La constrictivité, définie comme le ratio entre le plus grand diamètre d'un pore traversant et le plus petit diamètre de ce même pore.

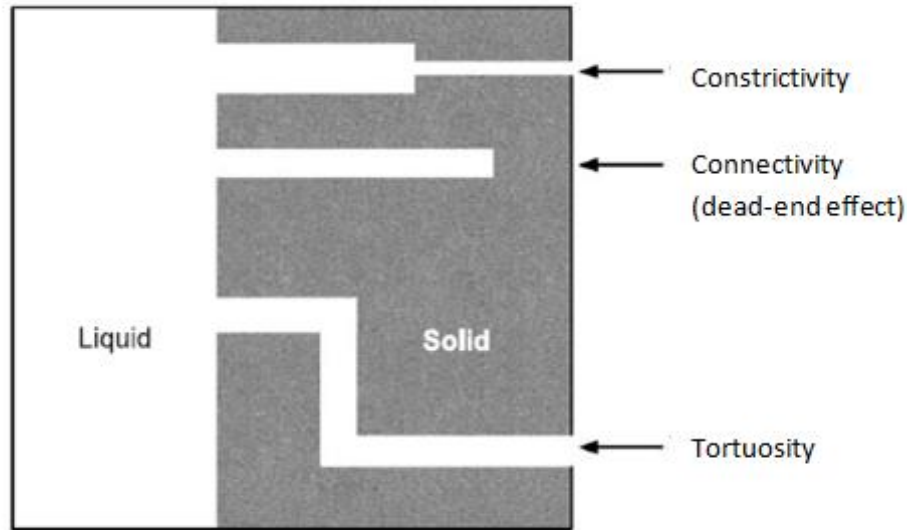


FIGURE 6 - VUE SCHEMATIQUE DES PARAMETRES INFLUENTS (SOURCE : BYUNG AND SEUNG, 2004).

Dans les matrices poreuses considérées dans ce travail, une partie de la porosité accessible à la phase liquide est considérée comme ne participant pas aux phénomènes de transfert de matière, il s'agit de la porosité non-interconnectée (voir Figure 6).

### C. EQUATION DE CONTINUITE

Soit une membrane<sup>2</sup> non-réactive d'épaisseur infinitésimale  $dx$  et de surface d'échange  $S$ . La loi de la conservation de la masse (Lavoisier), dans le cas monodimensionnel, nous donne la relation suivante :

$$[J(x) - J(x + dx)] \cdot S dt = dc \cdot dV \quad (II.4)$$

où :

$J$  = flux de matière ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$S$  = surface d'échange ( $\text{m}^2$ ),

$c$  = concentration ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$V$  = volume de matériau ( $\text{m}^3$ ).

<sup>2</sup> Le terme « membrane » est employé ici de façon générique pour désigner un matériau poreux, quelle que soit sa nature chimique.

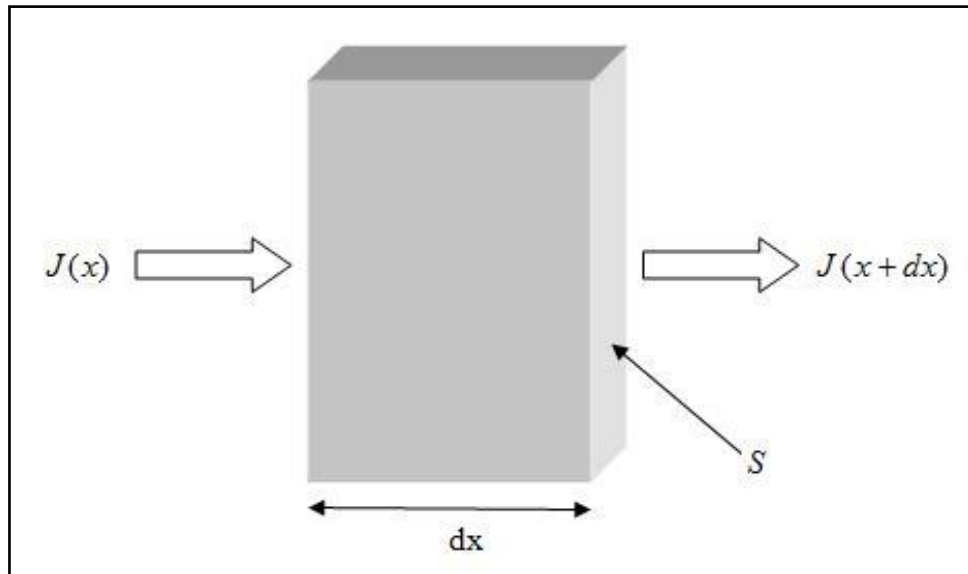


FIGURE 7 - CONSERVATION DE LA MASSE.

La différence entre les flux entrant et sortant au travers d'une même surface  $S$  sur un intervalle de temps infinitésimal  $dt$  correspond à la variation de concentration dans le volume élémentaire  $dV$  de matériau, défini par le produit  $Sdx$ . L'équation (II.4) s'écrit dans l'espace sous la forme :

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{II.5})$$

L'équation (II.5) est appelée *équation de continuité*.

Dans le cas où des effets de transfert supplémentaires sont à prendre en compte (réaction, adsorption, terme source, ...), il est nécessaire de réécrire le bilan de matière, conformément aux conditions considérées, afin d'obtenir une équation de continuité représentative de ces mêmes conditions. Un traitement similaire doit également être envisagé sur la loi définissant le flux de matière à tout instant et tout point d'espace.

## D. THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES IRREVERSIBLES ET ISOTHERMES

Considérons notre processus de transfert de matière comme prenant place dans un électrolyte, au travers d'un matériau poreux totalement saturé par ce même électrolyte, le tout étant en condition isotherme. Ce type de processus est considéré, du fait des effets dissipatifs qui lui sont intrinsèques, comme thermodynamiquement irréversible, c'est-à-dire producteur d'entropie.

La théorie thermodynamique des systèmes irréversibles et isothermes, nous donne une relation entre le flux de matière d'une espèce chimique et son potentiel électrochimique (Onsager, 1931<sup>a</sup> et Onsager, 1931<sup>b</sup>) :

$$\vec{J}_i = - \sum_j L_{ij} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_j \quad (\text{II.6})$$

où :

i = indice d'espèce chimique,

$L_{ji}$  = coefficient de liaison des effets d'une espèce chimique avec une autre espèce,

$\tilde{\mu}$  = potentiel électrochimique de l'espèce dans l'électrolyte ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

L'équation (II.6) indique qu'un flux de matière prend place spontanément dans un électrolyte si ce dernier est soumis à un gradient de potentiel électrochimique. Les coefficients L montrent que ce retour vers l'équilibre thermodynamique se fait au travers des processus physico-chimiques qui lui sont accessibles (transfert de matière, réactions chimiques, dissipation d'énergie,...), ces derniers étant couplés entre toutes les espèces en jeu.

Comme démontré par Miller (1966), puis repris par Revil (1999) et Bejan (2006), les termes non-diagonaux ( $L_{ij}$  pour  $i \neq j$ ) sont négligeables par rapport aux termes diagonaux, dans la mesure où les concentrations en espèces chimiques dans l'électrolyte sont toujours inférieures à  $10^3 \text{ mol.m}^{-3}$ . Dans le même temps, les termes  $L_{ii}$  sont directement reliés à la concentration en espèce chimique dans l'électrolyte et à son coefficient de diffusion en dilution infinie, *via* la relation d'Einstein, sous la forme :

$$L_{ii} = \frac{D_{0,i} C_i}{RT} \quad (\text{II.7})$$

où :

R = constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Pour toutes les espèces ioniques, les valeurs de  $D_0$  sont des constantes tabulées dans la littérature (Li et Gregory, 1974).

Par définition, le potentiel électrochimique d'une espèce est relié à son potentiel chimique par la relation suivante :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (\text{II.8})$$

où :

$\mu$  = potentiel chimique de l'espèce ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),

z = valence de l'espèce chimique (valable pour une espèce ionique),

F = constante de Faraday ( $\text{A.s.mol}^{-1}$ ),

$\varphi$  = potentiel électrique (V).

Dans le même temps, le potentiel chimique est relié à sa valeur dans les conditions standards, en termes de température et de pression, par la relation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{II.9})$$

où :

$\mu^0$  = potentiel chimique standard de l'espèce ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),

a = activité chimique de l'espèce ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

Pour toutes les espèces chimiques, les valeurs de  $\mu^0$  sont des constantes tabulées dans la littérature (Atkins, 1998).

En insérant les équations (II.7) à (II.9) dans l'équation (II.6), sous l'hypothèse que les termes non-diagonaux  $L_{ij}$  (pour tout  $i \neq j$ ) sont nuls, on obtient l'équation suivante :

$$\vec{J}_i = -D_{0,i}c_i \left( \vec{\nabla} \ln(a_i) + z_i \frac{F}{RT} \vec{\nabla} \varphi \right) \quad (II.10)$$

L'équation (II.10) est appelée *équation de Nernst-Planck*.

Pour un électrolyte idéal contenant un nombre d'espèces chimiques  $n$ , le retour vers l'équilibre thermodynamique se fera selon la combinaison de  $n$  fois l'équation de Nernst-Planck, calculée dans les conditions associées à l'électrolyte (concentration, valence, température,...).

Dans des conditions de concentrations définies par Revil (1999), il est possible d'assimiler l'activité chimique directement à la concentration :

$$a_i \approx c_i \quad (II.11)$$

En prenant en compte cette approximation, l'équation de Nernst-Planck (II.10) se réduit alors à l'expression suivante (Rubinstein, 1990) :

$$\vec{J}_i = -D_{0,i} \left( \vec{\nabla} c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \vec{\nabla} \varphi \right) \quad (II.12)$$

En regard des définitions abordées dans la partie (II.C), le flux de matière au travers d'un matériau poreux saturé par un électrolyte idéal est alors donné par l'équation suivante :

$$\vec{J}_i = -D_{e,i} \left( \vec{\nabla} c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \vec{\nabla} \varphi \right) \quad (II.13)$$

où le coefficient de diffusion  $D_{e,i}$  représente le transport au travers du réseau poreux d'une espèce chimique donnée présente dans l'électrolyte.

Le flux de matière est régi par deux composantes. La première repose sur le gradient de concentration de l'espèce chimique. Une différence de concentration au sein de l'électrolyte ou, plus globalement, de part et d'autre du réseau poreux, constitue une différence, et donc un gradient, de potentiel chimique et électrochimique, qui se verra spontanément réduit par un flux de matière. La seconde composante met en exergue les possibles interactions entre les espèces chimiques présentes dans l'électrolyte. Ses interactions sont majoritairement de type électrique et représentées par la connaissance et l'utilisation, dans l'équation de Nernst-Planck, de la valence ionique  $z$  de l'espèce en solution et d'un potentiel électrique  $\varphi$ , qu'il soit induit par le mouvement même des espèces ou d'origine externe.

## E. TRANSFERT DE MATIERE ELECTRIQUEMENT NEUTRE

### i. LOI DE FICK

Le flux de matière, découlant de la théorie thermodynamique des processus irréversibles, est donné, dans le cas général, par l'équation de Nernst-Planck (équation II.10 et approximée à II.13). Si l'on considère que l'espèce chimique en solution est électriquement neutre, s'agissant essentiellement d'une molécule ou d'un atome, de valence donc nulle, la seconde composante de l'équation (II.13) est égale à zéro. Cette dernière équation se réduit à l'égalité suivante (Fick, 1855) :

$$\vec{J} = -D_e \vec{\nabla} c \quad (\text{II.14})$$

L'équation (II.14) est appelée *loi de Fick*.

Dans ce cas, le flux de matière n'est régi que par une seule force motrice, la différence de concentration. Si l'on considère un transfert de matière se faisant de manière unidimensionnelle, l'équation (II.14) s'écrit sous la forme simple :

$$J = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.15})$$

### ii. LOI DE DIFFUSION DANS UN MATERIAU POREUX

Considérons le cas d'un matériau poreux, de porosité  $p$ , non-réactif et totalement saturé par la phase liquide. L'équation de continuité, dans un cas unidimensionnel, s'écrit alors sous la forme :

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = p \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{II.16})$$

où :

$p$  = porosité du matériau.

Si l'espèce chimique diffusante est considérée comme électriquement neutre, en remplaçant le flux dans l'équation précédente par son expression de l'équation (II.15), on obtient :

$$p \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{II.17})$$

Dans la mesure où l'on considère que le coefficient de diffusion effectif est une représentation globale des propriétés diffusives du matériau poreux, ce dernier est indépendant de la variable d'espace. L'équation précédente se réduit à :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II.18})$$

L'équation (II.18) est appelée *loi de diffusion* au travers d'un matériau poreux non-réactif.

## F. TRANSFERT DE MATIERE ELECTRIQUEMENT CHARGEE

### I. EXPRESSION DU POTENTIEL ELECTRIQUE

Considérons de nouveau le cas plus général du transfert de matière au travers d'un matériau poreux, pour des espèces chimiques électriquement chargées. Le flux de matière est donné par l'équation de Nernst-Planck (équation II.10). Pour un électrolyte contenant un nombre d'espèces ioniques donné, la totalité des flux de matière correspond à un flux général de charges électriques que l'on détermine *via* la loi de courant (Rubinstein, 1990) :

$$j = F \sum_i z_i J_i \quad (II.19)$$

où :

$j$  = densité de courant électrique (A.m<sup>-2</sup>).

Dans le cas où aucune source électrique externe n'est adjointe aux flux de matière internes, la densité de courant est considérée comme nulle, ce qui donne (Lorente et al., 2007), après combinaison des équations (II.10) et (II.19) :

$$\vec{\nabla} \varphi = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_i c_i \vec{\nabla} \ln(a_i)}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (II.20)$$

L'équation (II.20) donne l'expression du *potentiel de jonction liquide*. Le potentiel de jonction liquide est le résultat des interactions d'ordre électrique existantes entre les ions de polarité opposée, cations et anions, présents dans la solution. Un ion ayant un coefficient de diffusion plus élevé que celui de son contre-ion associé verra son déplacement ralenti par l'attraction qui le lie à ce dernier (la réciproque étant aussi vraie). La simple existence d'un gradient d'activité chimique, et *a fortiori* l'existence d'un gradient de concentration, produit un potentiel électrique dans l'électrolyte.

Dans le cas où une source électrique externe, sous la forme d'une densité de courant non nulle, est adjointe, l'expression du potentiel électrique total, dans le cas d'un transfert considéré comme unidimensionnel, s'écrit selon l'équation suivante (Frizon et al., 2003) :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{F} \frac{\frac{j}{F} + \sum_i z_i D_i c_i \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (II.21)$$



Le potentiel électrique total correspond à la superposition de deux phénomènes distincts, à savoir l'application d'une source de courant externe ainsi que d'un potentiel électrique de membrane due aux gradients chimiques.

De façon similaire, dans le cas où une source électrique externe, sous la forme d'une différence de potentiel d'amplitude  $\Delta U$ , est appliquée aux bornes du matériau poreux, d'une épaisseur donnée  $L$ , l'expression du potentiel électrique, par application du principe de superposition, s'écrit selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_i c_i \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \pm \frac{\Delta U}{L} \quad (\text{II.22})$$

où :

$\Delta U$  = tension appliquée (V),

$L$  = épaisseur du matériau poreux (m).

## ii. ACTIVITE CHIMIQUE

L'approximation sur l'activité chimique permettant l'obtention de l'équation (II.13) ne tient que dans des conditions de concentration diluée d'espèces chimiques dans l'électrolyte (Revil, 1999). L'impact de l'application d'une source électrique externe  $a$ , pour l'instant, été éludé. Si l'on définit une relation entre l'activité chimique d'une espèce ionique et sa concentration, sous la forme :

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (\text{II.23})$$

où :

$\gamma$  = coefficient d'activité chimique.

L'équation (II.10), appliquée à un transfert unidirectionnel de matière au travers d'un matériau poreux, devient :

$$J_i = -D_{e,i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \right) \quad (\text{II.24})$$

L'équation précédente, comparée à l'équation (II.13), contient un troisième terme, mettant en jeu le gradient du logarithme du coefficient d'activité chimique (donc, de manière implicite, un gradient d'activité chimique). Samson et al. (1999<sup>a</sup>) ont effectué une revue des équations utilisables pour le logarithme du coefficient d'activité. Il apparaît que l'expression s'approchant le mieux des résultats expérimentaux est l'équation issue d'une modification de la loi de Davies :

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{F_I}}{1 + (3 \times 10^{-10}) B \sqrt{F_I}} + \frac{0,2 \cdot Az_i^2 F_I}{\sqrt{1000}} \quad (\text{II.25})$$

où :

A, B = constantes vis-à-vis de la concentration,

$F_I$  = force ionique de la solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

La force ionique se définit ainsi :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{II.26})$$

A et B sont des grandeurs constantes vis-à-vis de la concentration, obtenues théoriquement dans le modèle de Debye-Hückel pour les interactions ioniques dans une solution électrolytique et présentées par Samson et al. (1999<sup>a</sup>).

Il convient alors d'évaluer si la prise en compte (ou le non-prise en compte) d'un tel coefficient d'activité chimique a une influence sur l'interprétation du résultat d'un transfert sous champ électrique. Li et Page (1997) ont effectué une telle étude d'influence sur la migration des chlorures au travers d'un échantillon de béton. Ils définissent les interactions entre les ions comme étant de deux types : les interactions à courte et à longue distance. Les interactions à courte distance ont pour origine la proximité des ions dans la solution (potentiel électrostatique). Les interactions à longue distance ont pour origine les interactions entre un ion et l'ensemble des autres ions de l'électrolyte (approche de Debye-Hückel). Ces deux types d'interactions produisent des effets opposés sur la valeur moyenne du coefficient d'activité en fonction de la force ionique de la solution en présence. Le potentiel d'interaction pour une espèce donnée se présente ainsi :

$$P_i(F_I, C_i) = \frac{\partial}{\partial F_I} (\ln \gamma_i) = N\alpha_1 \left( \sqrt{\frac{F_I}{I_{cr}}} - 1 \right) \frac{z_i^2 c_i}{2F_I} \quad (\text{II.27})$$

où :

P = potentiel d'interaction,

N = nombre d'espèces ioniques en solution,

$\alpha_1$  = constante,

$I_{cr}$  = force ionique critique ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

La valeur critique de force ionique, notée  $I_{cr}$ , est indicatrice du passage entre une domination des interactions à longue distance entre les espèces ioniques et une domination des interactions à courte distance entre ces mêmes ions, en fonction de la force ionique de la solution utilisée.

En prenant en compte cette dernière équation, et d'une manière similaire à l'équation (II.21), l'expression du potentiel électrique, lorsque une source externe de courant est appliquée, s'écrit selon :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{j + F \sum_i z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + F \sum_i z_i D_i c_i P_i \frac{\partial F_I}{\partial x}}{\frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (\text{II.28})$$

Par comparaison avec l'équation (II.21), un terme supplémentaire apparaît, mettant en jeu indirectement le coefficient d'activité chimique. En prenant en considération les modifications apportées, Li et Page (1997), au travers de leurs résultats numériques, obtenus dans des conditions de force ionique courantes ( $\text{pH} \approx 13$ ), mettent en avant deux résultats :

- Pour un courant externe appliqué d'amplitude moyenne ( $\leq 10 \text{ A.m}^{-2}$ ), la prise en compte du coefficient d'activité a une influence négligeable sur les résultats obtenus par simulation numérique du transport sous champ électrique des ions chlorures (et par conséquent de toutes les autres espèces chimiques présentes),
- Pour un courant externe appliqué plus important ( $\geq 50 \text{ A.m}^{-2}$ ), l'influence de l'activité chimique est notable. Une déviation faible apparaît sur les courbes simulées de concentration des ions chlorures au sein de l'échantillon et au cours du temps, alors qu'une déviation autrement plus prononcée est mise en évidence sur les courbes de concentration des ions hydroxydes ( $\text{HO}^-$ ).

Le protocole expérimental, présenté dans le chapitre IV, s'assurera que la gamme de courant appliquée dans l'essai de migration ne dépasse pas les limites obtenues par Li et Page (1998), afin de considérer comme acceptable l'approximation de l'activité chimique étant directement égale à la concentration de l'espèce en solution. De ce fait, l'équation (II.13) sera considérée, pour la suite de ce travail, comme valide, dans les conditions nécessaires et suffisantes correspondantes.

### iii. ELECTRONEUTRALITE

Un phénomène fondamental dans la description des solutions électrolytiques est la conservation de l'électroneutralité. Un déséquilibre de charges dans une solution électrolytique ne peut perdurer et se voit compenser avec une cinétique d'action bien plus courte que les cinétiques mises en jeu dans les phénomènes de transfert de matière qui nous intéressent.

La répartition des charges et son évolution dans le réseau poreux conduit à décrire le potentiel électrique total (potentiel de membrane et potentiel électrique externe) par l'équation de Poisson, homogénéisée à l'échelle du matériau (Samson et al., 2003) :

$$\tau \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i = 0 \quad (\text{II.29})$$

où :

$\tau$  = tortuosité du réseau poreux,

$\varepsilon$  = permittivité électrique de l'électrolyte ( $\text{A.s.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ).

Dans la mesure où l'on considère que l'électroneutralité est respectée localement et tout au long du phénomène de transfert de matière, il est possible d'écrire que (Rubinstein, 1990) :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (\text{II.30})$$

Et donc, par identification dans l'équation (II.29), on calcule :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II.31})$$

Il apparaît alors clairement que, en tout point de l'espace, si l'électroneutralité est respectée, le champ électrique, défini comme étant le gradient du potentiel électrique, est constant en régime permanent. Les espèces ioniques présentes dans le réseau poreux sont alors soumises à une force motrice électrique de même amplitude, quelle que soit leur position dans ce dernier.

#### iv. FACTEUR DE FORMATION – LOI DE NERNST-EINSTEIN

Lorsqu'il s'agit de déterminer le coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique au travers d'un matériau poreux, plusieurs voies peuvent être envisagées. La principale, qui nous intéressera tout au long de ce travail, repose sur la définition d'une relation entre le coefficient de diffusion de l'espèce chimique en question dans un état de dilution infinie ( $D_0$ ) et son pendant au travers d'un matériau poreux, le coefficient de diffusion effectif ( $D_e$ ). Comme explicité dans la partie (II.B.iii), ce dernier représente le mouvement d'une particule, initialement libre (définissant le  $D_0$ ), dans un espace limité, que l'on caractérise généralement pour les matériaux poreux par trois paramètres géométriques intrinsèques : la porosité, la constrictivité, la tortuosité. On suppose alors l'existence d'une relation de proportionnalité entre les deux formes de coefficients de diffusion :

$$D_{e,i} \propto D_{0,i} \quad (\text{II.32})$$

Une première définition de cette relation de proportionnalité, impliquant les trois paramètres précités, peut être écrite sous la forme suivante (Tumidajski, 2005) :

$$\frac{D_{0,i}}{D_{e,i}} = \frac{\tau^2}{\delta} p^m \quad (\text{II.33})$$

où :

$\delta$  = constrictivité du réseau poreux,

$m$  = constante.

Cette loi empirique s'avère complexe à mettre en pratique dans la mesure où les paramètres de tortuosité et de constrictivité sont difficilement déterminables individuellement, contrairement à la porosité accessible au liquide. La constante  $m$  reste un paramètre à déterminer de manière purement empirique.

De ce fait, un certain nombre d'études ont tenté de décrire la relation de proportionnalité qui existe entre le coefficient de diffusion en dilution infinie, qui est la plupart du temps connu et tabulé (pour les espèces ioniques, voir Li et Gregory, 1974), et le coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique au travers d'un matériau poreux, à déterminer. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Byung et Seung (2004) qui ont développé une équation analytique complexe sur la base de la théorie de la percolation, impliquant essentiellement la porosité du matériau d'essai et

un paramètre d'ajustement, les travaux de Asbridge et al. (2001) qui utilisent une relation simplifiée, dite de Maxwell, impliquant uniquement la porosité et dans l'hypothèse d'un réseau parfait de sphères imperméables, ou encore les travaux de Bentz et al. (2000) qui déterminent un coefficient de diffusion effectif sur la base d'une loi semi-empirique, liant la porosité, la théorie de la percolation et un triplé de coefficients à déterminer. Plus avant, Van Brakel et Heertjes (1974) ont effectué une revue exhaustive des différentes relations de proportionnalité proposées par la littérature scientifique, une grande partie étant analogues à la loi d'Archie donnée par l'équation (II.33).

L'approche qui nous semble la plus adéquate quant à la description des propriétés de transport d'un matériau poreux et qui a été adoptée pour toute la suite de ce travail, a été développée par Snyder (2001). Originellement, on définit un facteur de proportionnalité entre la conductivité d'un électrolyte libre et la conductivité d'un matériau poreux saturé par le même électrolyte, en supposant toujours que les pores ne présentent pas de conductivité de surface, se nommant le facteur de formation (ASTM, 1994):

$$F_F = \frac{\sigma_0}{\sigma_{mat}} \quad (II.34)$$

où :

$F_F$  = facteur de formation,

$\sigma_0$  = conductivité électrique de l'électrolyte ( $S.m^{-1}$ ),

$\sigma_{mat}$  = conductivité électrique du matériau saturé par l'électrolyte ( $S.m^{-1}$ ).

Le lien avec le coefficient de diffusion se fait à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein :

$$u = z \frac{F}{RT} D \quad (II.35)$$

où :

$u$  = mobilité électrique de l'espèce chimique ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ ).

Dans le même temps, la mobilité électrique et la conductivité électrique sont reliées par la relation suivante :

$$u = zF\sigma \quad (II.36)$$

En combinant les deux équations précédentes et en les réinjectant dans l'équation (II.34), si l'on considère que l'électrolyte de référence (en dilution infinie) est identique à l'électrolyte saturant totalement le réseau poreux du matériau, on obtient l'expression suivante pour le facteur de formation :

$$F_F = \frac{D_{0,i}}{D_{e,i}} \quad (II.37)$$

Comme explicité par Snyder (2001), le facteur de formation ainsi obtenu, globalise les effets de la microstructure du réseau poreux sur le transfert de matière, donné par le coefficient de diffusion effectif, le tout en regard des conditions standards, elles-mêmes données par le coefficient de diffusion en dilution infinie. Le ratio associant ces deux grandeurs, pour une et une seule espèce

chimique, de préférence ionique, met aussi en évidence son indépendance vis-à-vis de la concentration de ladite espèce dans l'électrolyte et donc, *a fortiori*, son indépendance vis-à-vis de la force ionique totale de l'électrolyte. Cette dernière considération a été expérimentalement vérifiée et validée par le biais des travaux de Snyder et al. (2003) et de Mercado (2012), dans les deux cas, à l'aide d'une technique de spectroscopie d'impédance.

La définition du facteur de formation, donnée par l'équation (II.34), sous-entend que la conductivité électrique d'un électrolyte saturant le réseau poreux correspond intégralement à la conductivité du matériau à l'échelle macroscopique. Cette approche connaît une limitation qu'il est nécessaire d'aborder afin de définir et de valider le domaine d'action de ce travail. Dans la mesure où la surface de la phase solide qui constitue le réseau poreux présente une densité de charges non nulle, l'électrolyte mis en contact avec cette dernière va partiellement se dissocier afin de compenser l'excès ou le défaut de charges. Les contre-ions nécessaires vont être adsorbés et présenter une liaison de type électrostatique avec la surface chargée du pore. On parle alors de phénomène de double couche électrique (Hunter, 1981). Elle est d'autant plus amplifiée que la densité surfacique de charges est importante et que la force ionique de l'électrolyte mis en contact est faible. Lorsque le phénomène de double couche possède une amplitude, électriquement parlant, non-négligeable, il est nécessaire de considérer ses effets sur le transfert de matière électriquement chargée. La conductivité de l'électrolyte seule ne décrit plus la conductivité totale du matériau et la définition du facteur de formation, telle qu'initialement présentée, ne tient plus.

Cette conclusion prend toute son importance dans l'étude du transfert de matière au travers des matériaux argileux (Revil, 1999). Toutefois, dans le cas des matériaux cimentaires, la force ionique, que l'on jugera suffisamment élevée, combinée à une densité surfacique de charges faible nous permettent de négliger les effets de la double couche électrique (Lorente et al., 2007). Cette hypothèse peut aussi être confirmée *via* la comparaison des valeurs de potentiel zêta, potentiel caractérisant les interactions d'ordre électrostatique d'une particule solide en solution, entre les matériaux argileux et les matériaux cimentaires, les premiers présentant généralement des potentiels ayant un voire deux ordres de grandeur (Kaya et Yukselen, 2005) au-dessus des potentiels zêtas des matériaux cimentaires (Elakneswaran et al., 2009).

## **G. MILIEU POREUX REACTIF – ISOTHERMES D'INTERACTION**

### **i. LOI DE DIFFUSION DANS UN MATERIAU REACTIF**

L'équation (II.16), donnant la loi de continuité entre le flux unidimensionnel d'une espèce chimique au travers d'un matériau poreux et l'évolution de la concentration de cette même espèce chimique au sein de ce matériau, est valide que l'expression du flux soit définie par l'équation (II.10), pour une espèce électriquement chargée, ou par l'équation (II.14), pour une espèce électriquement neutre. Dans les deux cas, il est considéré que l'espèce chimique diffusante ne présente aucune forme d'interactions avec la matrice solide poreuse qu'elle traverse.

Si maintenant l'espèce chimique diffusante s'avère réactive vis-à-vis de la matrice solide du matériau poreux qu'elle traverse, l'équation (II.16) doit être modifiée, *via* un nouveau bilan de matière. L'équation de continuité, dans ce cas, prend la forme suivante :

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = p \frac{\partial c}{\partial t} + (1-p)\rho_s \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (\text{II.38})$$

où :

$\rho_s$  = masse volumique sèche de la matrice solide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$C_B$  = concentration liée au matériau par unité de masse ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ).

La variation de flux (différence entrant-sortant) correspond ici à la quantité de matière stockée dans le volume accessible à l'espèce chimique auquel on ajoute la variation de la quantité de matière ayant réagi avec la phase solide du matériau poreux, le tout à un instant donné. En regroupant les termes dans l'équation (II.38), on obtient une relation de la forme de l'équation (II.16) :

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \left[ p + (1-p)\rho_s \frac{\partial C_B}{\partial c} \right] \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{II.39})$$

Le ratio  $\partial C_B / \partial c$  représente la capacité d'interaction entre la matrice solide et l'espèce chimique diffusante en solution, ces interactions se produisant essentiellement par adsorption/désorption. Si l'on considère que ce ratio est une constante de la concentration libre en solution, on appelle ce ratio le coefficient de partage, noté  $K_d$  et exprimé en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ . D'une manière similaire à l'équation (II.18) et en insérant la loi de Fick (II.14), la loi diffusion au travers d'un matériau poreux réactif pour une espèce électriquement neutre s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \left[ p + (1-p)\rho_s \frac{\partial C_B}{\partial c} \right]^{-1} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II.40})$$

De même, par insertion de l'équation de Nernst-Planck (équation II.10), on obtient la loi de diffusion au travers d'un matériau poreux réactif pour une espèce électriquement chargée sous la forme suivante :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,i} \left[ p + (1-p)\rho_s \frac{\partial C_{B,i}}{\partial c_i} \right]^{-1} \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + z_i \frac{F}{RT} \frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (\text{II.41})$$

où l'indice  $i$  dénote l'application de cette dernière équation à toutes les espèces ioniques considérées.

Parmi toutes les espèces chimiques impliquées dans les essais de transfert de matière au sein de matériaux poreux cimentaires, trois principales nous intéressent dans la suite de ce travail : l'eau tritium (HTO), le césium (sous sa forme ionique  $\text{Cs}^+$ ) et le chlore (sous sa forme ionique  $\text{Cl}^-$ ).

## ii. INTERACTIONS CHLORE – MATRICE CIMENTAIRE

Les ions chlorure présentent des interactions avec les matrices cimentaires. Ces interactions peuvent être de deux types : par adsorption (liaison faible en surface) ou par réaction chimique et intégration à la matrice solide. Dans le cas du chlore, les interactions prennent les deux formes, physique et chimique. D'un point de vue physique, le chlore se fixe dans la matrice solide et plus particulièrement dans le composé hydraté de calcio-silicate CSH (en notation des cimentiers C correspond à CaO, S correspond à SiO<sub>2</sub> et H correspond à H<sub>2</sub>O). Comme montré par Tang et Nilsson (1993), cette capacité d'adsorption dépend fortement de la quantité de gel CSH formé dans l'échantillon suite à la réaction d'hydratation (voir chapitre V). D'un point de vue chimique (Andrade, 1993), les ions chlorure réagissent en premier lieu avec les phases d'aluminates de calcium C<sub>3</sub>A hydratés ou en cours d'hydratation (en notation des cimentiers, A correspond à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pour former des chloroaluminates de calcium, aussi appelés sels de Friedel (de formule générique, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O).

La consommation d'ions chlorure initialement présents dans la solution porale nécessite une modification de l'équation bilan amenant à l'équation de continuité, tel que montré par la relation (II.38). L'inconnue principale d'une telle équation est la concentration liée d'ions par unité de masse de matériau solide, notée C<sub>B</sub>. Dans la littérature scientifique, un effort, qu'il soit d'ordre théorique ou expérimental, est généralement fait afin de fournir une expression liant cette dernière grandeur à la concentration en ions de la même espèce, libres et présents en solution. La première expression admise (Lorente et al., 2003) se base sur l'isotherme d'adsorption dit de Freundlich :

$$C_{B,i} = \alpha_1 c_i^{\beta_1} \quad (\text{II.42})$$

où  $\alpha_1$  et  $\beta_1$  sont des constantes déterminées empiriquement.

L'isotherme expérimental présenté par Voinitchi et al. (2008) se décompose en une première région quasi-linéaire, aux faibles concentrations de chlorure dispersé en solution, puis une seconde région où le taux d'ions chlorure lié croît toujours mais de manière plus faible (atteinte d'un régime de saturation des sites d'adsorption). Par la méthode des moindres carrés, les coefficients obtenus dans l'isotherme de Freundlich ont pour valeur  $\alpha_1 = 0,0755$  et  $\beta_1 = 0,533$ . Il est important de noter que les valeurs expérimentales et numériques sont entièrement liées au type de mortier utilisé et aux conditions d'expérimentations (type de ciment, ratio E/C, espèce ionique...).



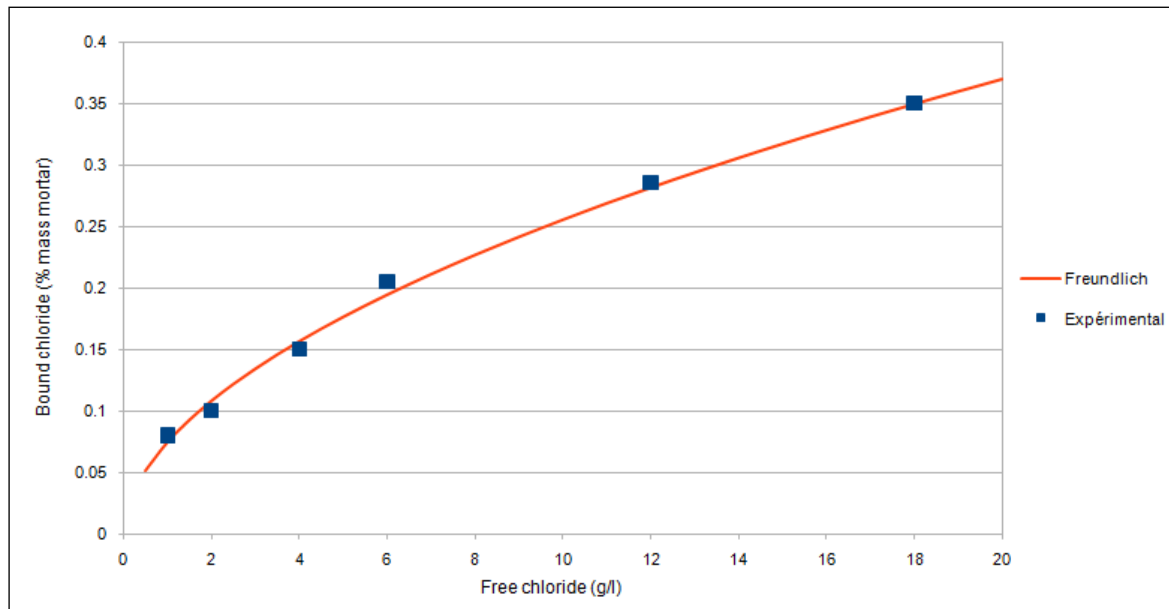


FIGURE 8 - APPROXIMATION DU TAUX DE CHLORE LIEE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CHLORE LIBRE INTRODUITE PAR UN ISOTHERME DE FREUNDLICH (SOURCE : VOINITCHI ET AL., 2008).

Tang et Nilsson (1993) ont établi précédemment que l'isotherme d'adsorption possède deux définitions analytiques lorsque celui-ci est étudié sur une plus large gamme de concentration en ions chlorure. La première définition analytique prend la forme d'un isotherme de Freundlich pour les concentrations élevées ( $> 0,01$  mol/l), tandis que la deuxième définition analytique donne l'expression d'un isotherme de Langmuir pour les faibles concentrations ( $< 0,05$  mol/l). Khitab et al. (2005) ont réalisé une étude complète de cet isotherme d'adsorption des ions chlorure pour un matériau cimentaire, de type mortier. Les résultats obtenus montrent toujours la même tendance de l'adsorption en fonction de la concentration d'ions libres introduits, d'une fonction croissante rapidement depuis les faibles concentrations jusqu'à l'atteinte progressive d'un régime de saturation des sites disponibles d'adsorption caractérisé par un ralentissement de l'accroissement. On constate principalement que l'isotherme de Freundlich n'est plus entièrement capable de décrire le comportement, notamment aux faibles valeurs de concentration. Un isotherme de Langmuir couplé à un isotherme de Freundlich est proposé en remplacement :

$$C_{B,i} = \alpha_1 c_i^{\beta_1} + \frac{\alpha_2 \beta_2}{1 + \beta_2 c_i} c_i \quad (\text{II.43})$$

où  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  sont des constantes déterminées empiriquement.

Pour ces deux séries de résultats concernant l'étude des ions chlorure, l'obtention de l'isotherme peut se faire selon deux voies. La première méthode, décrite par exemple dans le travail de Pointeau et al. (2008) et faisant l'objet d'une norme AFPC-AFREM (1997), consiste à placer une masse donnée du matériau d'intérêt, préalablement finement broyé ( $< 1$  mm) en contact avec un volume de solution contenant une concentration connue de l'espèce ionique (ici le chlore) recherchée. La cinétique chimique mise alors en jeu n'excédant pas le mois, un dosage final, après filtration, de la concentration en espèce ionique permet de déduire, par simple différence, la quantité liée à la phase solide. L'action est répétée pour chaque concentration initiale en ions libres considérée. La seconde méthode, employée par Khitab et al. (2005), est fondée sur l'obtention du profil de concentration au sein de l'échantillon par grignotage. Le grignotage de l'échantillon permet la mesure de la

concentration totale en ions chlorure obtenus, mais aussi par dilution et extraction de la poudre, la concentration en ions libres. Ensuite, une simple différence (en prenant en compte la possible conversion d'unités) entre ces deux grandeurs permet de connaître la concentration d'ions chlorure liés à la matrice solide, pour une valeur de concentration d'ions libres déterminés. La mesure de concentration en ions libres présente une incertitude relativement grande, faisant que la méthode dans son ensemble ne sera pas conservée par la suite, pour l'établissement d'isothermes d'adsorption.

Une conclusion expérimentale importante a été avancée par Voinitchi et al. (2008). Le champ électrique externe n'a pas d'impact, en régime permanent, sur la quantité d'ions chlorure qui se fixe à la matrice solide. La prise en compte des interactions des ions chlorure avec une matrice solide cimentaire, quelle que soit la forme choisie, nécessite à nouveau de considérer une loi de diffusion complétée et toujours associée à l'expression du potentiel électrique total. Le système d'équations à résoudre, dans le cas d'un transfert unidirectionnel et où la source électrique externe prend la forme d'une différence de potentiel, est le suivant :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,i} \left[ p + (1-p)\rho_s \frac{\partial C_{B,i}}{\partial c_i} \right]^{-1} \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + z_i \frac{F}{RT} \frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (II.44)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_{e,i} c_i} \pm \frac{\Delta U}{L} \quad (II.45)$$

où l'équation (III.44) doit être répétée autant de fois qu'il y a d'espèces ioniques mises en jeu dans le processus de migration considéré.

Le modèle numérique initialement développé par Truc et al. (2000<sup>b</sup>), puis réutilisé et complété par Lorente et al. (2003) ainsi que par Khitab et al. (2005), permet une résolution numérique précise de tels systèmes d'équations différentielles. Une autre approche envisagée par Samson et al. (2003) consiste à décrire les interactions par le biais des équilibres de solubilité entre les espèces chimiques solides obtenues après hydratation du matériau et les constituants introduits dans la phase liquide. Ce traitement, ayant donné naissance au logiciel de modélisation *STADIUM*, s'avère plus complexe à mettre en œuvre, puisqu'il nécessite une connaissance très précise de l'état hydraté et toujours complexe du matériau d'intérêt.

D'un point de vue expérimental, si le temps de mise en contact excède plusieurs mois, selon la composition du matériau cimentaire à tester, les réactions chimiques amenant à la formation de sels de Friedel ont tendance à modifier significativement la topologie du réseau poreux du matériau cimentaire et ainsi modifier de manière significative la grandeur à déterminer qui nous intéresse, à savoir le coefficient de diffusion effectif de ce même matériau. Pour exemple, Mercado et al. (2012) observent une diminution d'un facteur supérieur à deux du coefficient de diffusion effectif du chlore au travers d'un matériau cimentaire à base de ciment de type CEM-V (définition donnée en partie V.B.i).

## iii. INTERACTIONS CESIUM – MATRICE CIMENTAIRE

La seconde espèce chimique d'intérêt, d'un point de vue des possibles interactions avec une matrice cimentaire, est l'ion césium  $\text{Cs}^+$ . Ce dernier fait l'objet d'une technique accélérée à part entière, et présentée au chapitre IV, principalement détaillée par Frizon et al. (2003 et 2005).

L'étude expérimentale réalisée par Frizon et al. (2003) leur a permis de déterminer l'amplitude des interactions entre le césium et une formulation donnée de matrice cimentaire. En suivant un protocole similaire à celui décrit par Pointeau et al. (2008), à savoir un broyage préalable de la matrice solide, mise en contact avec une solution de concentration connue de l'espèce de référence et enfin, une fois la cinétique chimique mise en jeu arrivée à son terme, un dosage de la concentration résiduelle dans la solution, Frizon et al. (2003) obtiennent des valeurs de concentration liée pour trois valeurs initiales de concentration libre en solution.

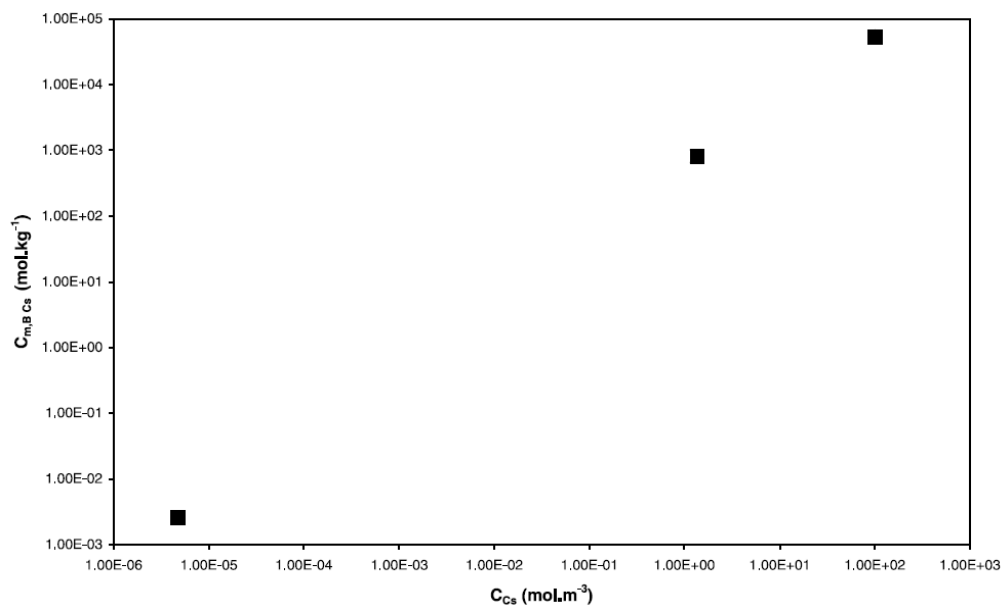


FIGURE 9 - CONCENTRATION LIEE PAR UNITE DE MASSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION LIBRE EN SOLUTION DE CESIUM  $\text{Cs}^+$   
(SOURCE : FRIZON ET AL., 2003).

Comme présenté dans la figure 9, dans la gamme étudiée, la concentration en césium liée à la matrice cimentaire augmente linéairement avec la concentration en césium initialement introduite dans la solution porale. Dans l'équation (II.42), cela signifie que le coefficient  $\beta_1$  est égal à 1 et que donc le ratio  $\partial C_{B,i} / \partial c_i$  est assimilable à une constante, le coefficient de partage  $K_d$  de valeur égale à  $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ .

Il est important de rappeler que ce coefficient de partage est fonction de la formulation de matériau cimentaire employée et, *a fortiori*, du type de ciment.

## iv. INTERACTIONS EAU TRITIÉE – MATRICE CIMENTAIRE

Enfin, la troisième espèce chimique à laquelle on s'intéresse est le tritium sous sa forme liquide, appelé eau tritiée (de notation HTO). De nombreuses études portent sur la diffusion de cette espèce radioactive au travers de matériaux cimentaires (voir les travaux de Locoge et al., 1992, de Delagrave et al., 1998, ainsi que de Tits et al., 2003) ou de matériaux argileux (voir les travaux de Tevissen et al., 2004 ainsi que de Savoye et al., 2010). Nous nous intéresserons plus particulièrement, dans le chapitre III de ce document, à l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée et au travers de matériaux cimentaires, tel que détaillé dans la norme française correspondante (NF M60-326, 2006).

D'un point de vue des interactions, l'eau tritiée jouant le rôle de solvant pour les solutions alcalines impliquées dans de tels essais, il est difficile d'en déterminer les interactions avec une matrice cimentaire. Principalement, une valeur est présentée dans la littérature par Richet (1992) et a été obtenue sur une formulation unique de matériau (pâte de ciment de CEM-I). Dans l'étude de Richet (1992), pour la concentration libre en solution initialement introduite, l'eau tritiée présente une interaction d'amplitude constante, de valeur égale à  $K_d = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

# **Chapitre III.**

## **DIFFUSION NATURELLE A L'EAU TRITIEE**

## A. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'accent a été mis sur la description théorique du phénomène de transfert de matière au travers d'un matériau poreux. Plus particulièrement, une distinction a été faite entre le transport d'espèces chimiques ne présentant pas d'interactions de type électrique avec le milieu, le plus souvent une solution électrolytique, et le transport d'espèces chimiques électriquement chargées, principalement des ions.

Le chapitre qui suit s'intéresse à la technique officiellement employée pour la détermination de la grandeur *coefficient de diffusion effectif* d'un matériau cimentaire : l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée. Dans les premiers paragraphes, une description relativement brève quant à la préparation de cet essai est donnée, suivie d'un détail des moyens expérimentaux mis en œuvre et des relations théoriques menant à la détermination d'un coefficient de diffusion et d'une porosité accessible.

Dans un second temps, la décroissance radioactive naturelle du tritium est prise en compte dans la loi de diffusion. Une nouvelle solution théorique concernant la quantité de matière diffusée au cours du temps est présentée ainsi que ses moyens d'obtention. Ensuite, l'impact de la prise en compte de cette décroissance radioactive sur la détermination du coefficient de diffusion effectif et la porosité accessible est étudié vis-à-vis de la détermination faite de manière usuelle. Enfin, des détails sont donnés quant au modèle numérique permettant une résolution de la nouvelle loi de diffusion, dans diverses conditions aux limites et initiale, et son utilisation.

## B. ESSAI NORME

L'essai de diffusion naturelle utilisant le tritium sous sa forme liquide, plus couramment appelé eau tritiée (HTO), est une technique largement employée. Elle permet une inspection simple des propriétés diffusives d'une large gamme de matériaux, pouvant être, comme dans le cas qui nous intéresse, des matériaux cimentaires (voir Delagrave et al., 1998, ainsi que Tits et al., 2003), des matériaux argileux (voir Savoye et al., 2012, ainsi que Motellier et al., 2007), ou des matériaux plus exotiques (couche géologique de craie du Crétacé, voir Descostes et al., 2012), dans la mesure où ces derniers présentent une porosité interconnectée.

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), l'ANDRA a établi comme critère indispensable au dimensionnement des matrices cimentaires de confinement, *via* une épreuve technique associée, la détermination du coefficient de diffusion de l'eau tritiée au travers de ces mêmes matrices.

L'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée fait l'objet d'une norme française, de référence M60-326 et publiée en 2006. Cette dernière s'attache à décrire toutes les étapes nécessaires à la réalisation d'un tel essai, que ce soit dans la préparation des éprouvettes, dans la mesure de

radioactivité et enfin dans le calcul du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée pour l'échantillon considéré.

#### i. DESCRIPTION DE L'ESSAI

Le principe premier d'un tel essai est de créer un écart de concentration de part et d'autre d'une éprouvette représentative du matériau d'intérêt, à l'aide d'une espèce chimique prenant le rôle de traceur. De façon très générale, un tel test est réalisé à l'aide d'une cellule dite de diffusion, comme présentée sur la figure 10.

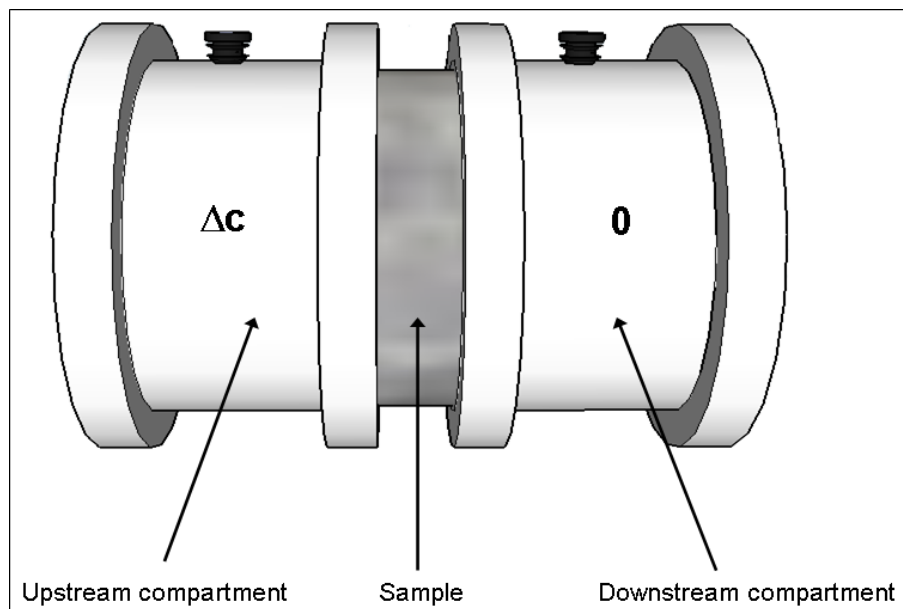


FIGURE 10 - VUE SCHEMATIQUE D'UNE CELLULE DE DIFFUSION.

Dans la norme française (NF M60-326, 2006), l'essai est réalisé de la façon suivante. L'échantillon est placé au centre de la cellule, entouré par deux compartiments que l'on remplit d'une solution alcaline. Cette solution alcaline est choisie de façon à permettre une conservation optimale de l'échantillon et de sa microstructure tout au long de l'expérience. Sa composition est définie telle que :

- concentration de  $100 \text{ mol.m}^{-3}$  en hydroxyde de sodium,
- concentration de 100 à  $150 \text{ mol.m}^{-3}$  en hydroxyde de potassium.

Dans le cas des matériaux cimentaires, les échantillons doivent présenter une épaisseur minimale requise afin de satisfaire à la notion de représentativité de la matrice d'intérêt. Ainsi, on distingue trois cas pour les trois types de matériaux cimentaires qui peuvent être concernés, à savoir :

- Les pâtes de ciment pures doivent présenter une épaisseur comprise entre 4 et 8 mm,
- Les mortiers, dont les granulats sont de dimension inférieure à 5 mm, doivent présenter une épaisseur minimale de 8 mm,

- Et enfin, les bétons doivent présenter une épaisseur minimale supérieure ou égale à 1,6 fois la dimension constatée par l'opérateur du plus gros granulat.

Au début de l'essai, une quantité précise de tritium, sous forme liquide, est ajoutée à un des deux compartiments. On appelle alors ce dernier *compartiment amont*. La quantité de tritium adjointe au compartiment amont doit, en début d'expérience, produire une activité d'environ 37,0 GBq.m<sup>-3</sup> à 3% près. En toute logique, le second compartiment, initialement vide de toute radioactivité, est nommé *compartiment aval*. Chaque compartiment possède un volume d'environ 350 à 400 mL.

Afin que le test soit mené dans des conditions standards, telles que données par la norme française associée, il est nécessaire de respecter quatre conditions importantes.

1. Les échantillons à tester doivent être préalablement et totalement saturés avec la même solution alcaline qu'utilisée pour le remplissage des compartiments. Une telle étape de saturation est réalisée sous vide à une pression partielle environ égale à 40 mbar. Le protocole de saturation de matériaux poreux est donné par la norme française NF P18-459 (2010) et sera plus amplement détaillée dans le chapitre V de ce document.
2. La température des cellules d'essai doit être impérativement maintenue à  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  à l'aide d'un système de thermorégulation (le plus souvent, une armoire thermostatique).
3. L'activité en tritium dans le compartiment amont doit être maintenue à son niveau de radioactivité initiale et pour toute la durée de l'expérience. Pour cela, des ajouts de solution tritiée plus ou moins diluée sont réalisés afin de compenser la diminution d'activité dans le compartiment amont, diminution pouvant être due à la décroissance radioactive naturelle du tritium (de demi-vie égale à 12,32 années) ou au transfert de matière au travers de l'éprouvette.
4. L'activité en tritium dans le compartiment aval doit être maintenue à son niveau de radioactivité initiale, à savoir à une valeur nulle, et ce pour toute la durée de l'expérience. Afin de respecter cette dernière condition, des renouvellements réguliers du volume total de solution sont réalisés, à savoir tous les six mois d'expérimentation ou lorsque l'activité mesurée dans ce compartiment représente 1% de l'activité initiale du compartiment amont.

La première condition énoncée, impliquant une saturation totale et préalable à l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée du matériau poreux, est nécessaire afin que le coefficient de diffusion effectif, qui sera déduit de ce même essai, soit représentatif de toute la diversité topologique du réseau poreux et ainsi représentatif de sa diffusibilité, c'est-à-dire de sa capacité de confinement.

Le coefficient de diffusion, qu'il soit en dilution infinie ou effectif, dépend fortement de la température. En effet, comme explicité dans le chapitre II de ce document, le coefficient de diffusion est issu du mouvement brownien d'une particule, ce dernier étant activé par l'agitation thermique. Les essais inhérents au transport de matière ont mis en exergue la loi de comportement donnant le coefficient de diffusion en fonction de la température : il s'agit d'une loi d'Arrhenius. Teerakarn et al. (2002) ainsi que Nguyen et al. (2009) vérifient cette loi pour des matériaux et des conditions expérimentales variés. De ce fait, il est important de définir une température à laquelle l'essai doit être mené et de faire en sorte, technologiquement parlant, de conserver constante cette valeur. Il a été décidé de thermoréguler les cellules de test à une température de  $23^\circ\text{C}$  ( $\approx 296\text{ K}$ ), le plus souvent en plaçant ces dernières dans une enceinte thermostatique.



Les troisième et quatrième conditions données ci-dessus impliquent un maintien de la force motrice principale de l'expérience ici menée, à savoir le gradient de concentration, tout en lui donnant une amplitude constante dans le temps, dans des limites de réalisation définies. De telles conditions, tout en étant expérimentalement réalisables et viables, permettent d'obtenir une solution analytique à l'équation différentielle tenant pour loi de diffusion à l'essai ainsi mené (équation II.18). L'obtention d'une telle solution analytique et l'interprétation, en termes de coefficient de diffusion et de porosité accessible, sont détaillées dans le paragraphe III.B.iii.

## ii. CUMUL EXPERIMENTAL EN FONCTION DU TEMPS ET MESURE D'ACTIVITE

Une fois l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée démarré, un suivi régulier de l'activité dans les deux compartiments est réalisé. Pour cela, des faibles volumes de solution sont prélevés dans chacun des compartiments. Ensuite, l'activité en tritium de chaque prélèvement est déterminée à l'aide d'un appareillage à scintillation liquide (voir Annexe 1). Les prélèvements se font au nombre de trois, *a priori*, dans le compartiment aval, pour un volume d'environ 2 mL chacun. Les prélèvements dans le compartiment amont se font au nombre de deux, *a priori*, pour un volume d'environ 0,5 mL chacun.

Afin de s'assurer de la bonne étanchéité du montage, en début d'essai les prélèvements sont effectués le premier, le second, le troisième et le septième jour après le début de l'essai. Le volume de solution prélevée dans le compartiment aval est, de manière systématique, remplacé par un volume identique de solution alcaline, vide de toute activité en tritium. Le volume de solution prélevée dans le compartiment amont est remplacé par un volume identique de solution alcaline, présentant une activité en tritium identique au début de l'essai et d'activité plus élevée en cours d'essai, afin de satisfaire à la condition de maintien d'activité dans ce compartiment.

A chaque prélèvement dans le compartiment aval, une activité volumique à l'instant de mesure est calculée. On note  $A(t)$ , où  $A$  est l'activité volumique, exprimée en  $\text{Bq.mL}^{-1}$ , mesurée dans le compartiment aval à l'instant  $t$ . Comme imposé par la norme française NF M60-326 (2006) et détaillé dans le paragraphe précédent, lorsque cette activité volumique mesurée est supérieure ou égale à 1% de l'activité volumique en tritium mesurée dans le compartiment amont, le volume complet de solution est renouvelé, remplacé par la solution alcaline définie auparavant, libre de tout tritium. A chaque prélèvement, on calcule ensuite une activité cumulée en tritium depuis le début de l'essai ayant atteint le compartiment aval. On note  $Q(t)$ , où  $Q$  est l'activité cumulée dans le compartiment aval, exprimée en Bq, calculée entre le début de l'essai et l'instant de mesure  $t$ . L'activité cumulée entre le début de l'essai et un instant  $t$  se calcule par itération de l'activité cumulée mesurée entre le début de l'essai et un instant de mesure  $t'$  qui le précède, lorsque un nombre défini de prélèvements de volume sensiblement identique sont réalisés. Pour deux points de mesures consécutifs, aux instants notés  $t_1$  et  $t_2$ , avec  $t_1 < t_2$ , on écrit la relation suivante :

$$Q(t_2) = Q(t_1) + V_{\text{aval}}[A(t_2) - A(t_1)] + A(t_1) \cdot mV_{\text{prel}} \quad (\text{III.1})$$

où :

$Q$  = Activité cumulée mesurée dans le compartiment aval (Bq),

$A$  = Activité volumique mesurée dans le compartiment aval ( $\text{Bq.mL}^{-1}$ ),

$t_1$  et  $t_2$  = instant de mesure (s ou généralement en jours),

$V_{aval}$  = volume du compartiment aval (mL),

$V_{prel}$  = volume d'un prélèvement dans le compartiment aval (mL), généralement égal à 2 mL,

$m$  = nombre de prélèvements de volume égal réalisés dans le compartiment aval.

Lorsque la solution du compartiment aval a été totalement renouvelée, l'activité à l'instant  $t_1$  est nulle. On calcule alors l'activité cumulée à l'instant  $t_2$ , toujours pour  $t_1 < t_2$ , en appliquant l'équation suivante :

$$Q(t_2) = Q(t_1) + V_{aval} \cdot A(t_2) \quad (III.2)$$

Afin de calculer la valeur du coefficient de diffusion effectif depuis les valeurs expérimentales, comme détaillé dans le paragraphe suivant, l'opérateur doit tracer la courbe donnant l'activité cumulée  $Q$  en fonction du temps :

$$Q = f(t) \quad (III.3)$$

La détermination de l'activité en tritium dans un volume donné de solution à un instant  $t$  se fait à l'aide de la technique de scintillation liquide. Les notions théoriques, les conditions de mesures et l'interprétation des résultats sont détaillées en Annexe 1 de ce document.

### iii. OBTENTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION ET DE LA POROSITE

Les conditions expérimentales définies au paragraphe III.B.i nous permettent d'écrire les conditions aux limites et initiale de notre problème de diffusion. Initialement, il est indispensable de totalement saturer l'échantillon à l'aide de la même solution alcaline que celle utilisée pour remplir les compartiments amont et aval. Cette solution de saturation est aussi initialement libre de toute activité en tritium, qui constitue l'espèce traçante et électriquement neutre de notre essai en diffusion naturelle. Cette première condition, appelée condition initiale, s'écrit :

$$c(0 < x < L, t = 0) = 0 \quad (III.4)$$

Dans l'équation ci-dessus,  $x$  représente l'abscisse depuis une origine fixée à la limite entre le compartiment amont et l'échantillon.  $L$ , quant à lui, représente toujours l'épaisseur de l'échantillon, exprimée en mètres et constituant la limite entre l'échantillon et le compartiment aval (Fig.11).

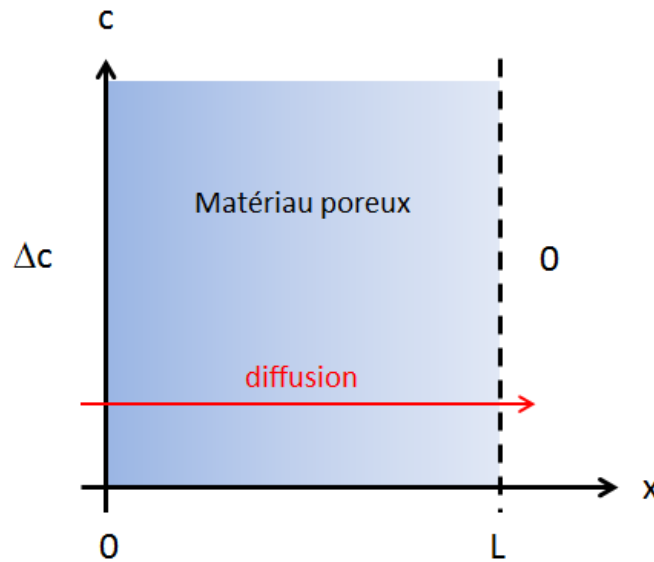


FIGURE 11 - SCHEMA DE L'ESSAI DE DIFFUSION.

L'activité du compartiment amont doit être maintenue constante tout au long de l'essai. Cette condition s'applique à la limite entre le compartiment amont et l'échantillon, à savoir en  $x = 0$ , et s'écrit selon l'équation :

$$c(x = 0, t) = \Delta c \quad (\text{III.5})$$

où  $\Delta c$  ( $\text{Bq.m}^{-3}$ ) est l'activité en tritium initialement introduite dans le compartiment amont.

L'activité du compartiment aval est, quant à elle, expérimentalement maintenue à une valeur la plus proche possible de zéro, à l'aide de renouvellements réguliers du volume complet de solution. Cette condition s'applique à la limite entre le compartiment aval et l'échantillon, à savoir en  $x = L$ , et s'écrit selon l'équation :

$$c(x = L, t) = 0 \quad (\text{III.6})$$

On considère que l'essai de diffusion ici mené est réalisé pour une espèce chimique traçante électriquement neutre, à savoir la molécule d'eau tritiée, et a pour seule force motrice l'écart de concentration mis en place entre le compartiment amont et le compartiment aval. Dans le cas où des possibles interactions entre l'espèce traçante et la matrice solide, essentiellement des matériaux cimentaires, la loi de diffusion régissant notre phénomène est l'équation (II.40), que l'on écrit plus simplement sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e [p + (1 - p)\rho_s K_d]^{-1} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{III.7})$$

Si les interactions entre l'eau tritiée et la matrice cimentaire sont négligeables, voire inexistantes, le coefficient de partage  $K_d$  est égalisé à zéro. On retrouve alors l'équation (II.18).

Le système composé des équations (III.4) à (III.7) possède une solution analytique. L'expression du profil de concentration en tout point de l'espace, compris en  $x = 0$ , correspondant à

la limite entre l'échantillon et le compartiment amont, et  $x = L$ , associée à la limite entre l'échantillon et le compartiment aval, et à tout instant  $t \geq 0$ , prend la forme suivante (Crank, 1980) :

$$c(x, t) = \Delta c \left[ 1 - \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{L^2}} \right] \quad (\text{III.8})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion apparent ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le coefficient de diffusion apparent est relié au coefficient de diffusion effectif, à la porosité et au coefficient de partage au travers de l'expression suivante :

$$D = D_e [p + (1 - p) \rho_s K_d]^{-1} \quad (\text{III.9})$$

Comme détaillé dans la partie précédente (III.B.ii), l'opérateur vient mesurer à intervalles réguliers l'activité en tritium dans le compartiment aval. La courbe ainsi obtenue correspond aux activités cumulées dans le compartiment aval au cours du temps. De façon purement analytique, l'activité en espèce traçante traversant le matériau depuis le compartiment amont jusqu'au compartiment aval s'obtient en calculant l'intégrale suivante (Nugue et al., 2007) :

$$Q(t) = -SD_e \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} dt \quad (\text{III.10})$$

où  $S$  est la surface d'échange pour le transfert de matière ( $\text{m}^2$ ).

Après calcul, on peut écrire que la quantité de tritium atteignant le compartiment aval au bout d'un temps  $t$  prend la forme suivante (Crank, 1980) :

$$Q(t) = S \Delta c L [p + (1 - p) \rho_s K_d] \left( \frac{D}{L^2} t - \frac{1}{6} - \dots \right. \\ \left. \dots \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{L^2}} \right) \quad (\text{III.11})$$

Cette dernière équation décrit le comportement de l'activité dans le compartiment aval au cours du temps. On remarque qu'elle est composée de trois termes. Les deux premiers termes donnent un comportement purement affine au cumul d'activité dans le compartiment aval en fonction du temps (linéaire avec une ordonnée à l'origine non nulle). Le troisième terme, composé d'une série de termes exponentiels décroissants, est représentatif d'un régime que l'on nomme *régime transitoire*. Ce régime transitoire se matérialise par une forme en coude de la courbe de quantité cumulée en fonction du temps, comme présenté sur la figure 12.

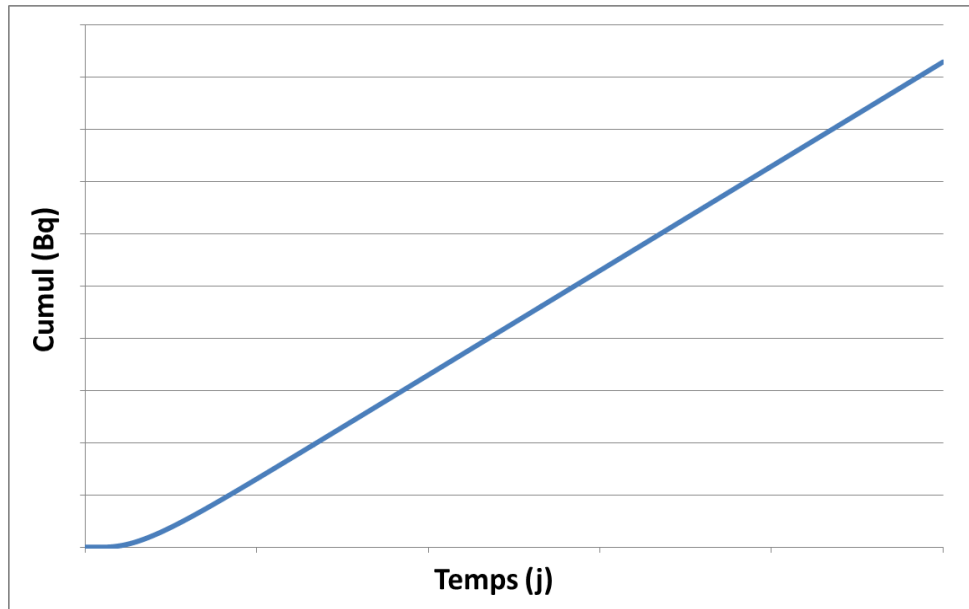


FIGURE 12 - CUMUL D'ACTIVITE DANS LE COMPARTIMENT AVAL EN FONCTION DU TEMPS.

Lorsque le terme en exponentielles décroissantes tend vers zéro, avec les valeurs croissantes de  $t$ , on parle de *régime permanent*. Ce régime permanent est caractérisé par le comportement affine de la quantité diffusée en fonction du temps. On écrit alors l'équation suivante :

$$Q(t) \approx S\Delta cL \left( \frac{D_e}{L^2} t - \frac{p + (1-p)\rho_s K_d}{6} \right) \quad (\text{III.12})$$

De l'équation précédente, on peut extraire directement les deux grandeurs physico-chimiques qui nous intéressent, à savoir le coefficient de diffusion effectif et la porosité. Lorsque le régime permanent est atteint, on voit dans l'équation (III.12) que le coefficient de diffusion est directement proportionnel à la pente du cumul activité en fonction du temps. On écrit donc :

$$D_e = \frac{L}{S\Delta c} * \text{pente} \quad (\text{III.13})$$

Expérimentalement parlant, un opérateur calcule le coefficient de diffusion effectif du matériau considéré en calculant la pente, par régression linéaire sur les six dernières valeurs calculées, du cumul d'activité, pour les valeurs de surface d'échange  $S$ , d'épaisseur de l'échantillon  $L$  et de gradient de concentration  $\Delta c$  fixés et connus depuis le début de l'essai. De même, lorsque le régime permanent est atteint et si l'on considère que les interactions entre l'espèce traçante et la matrice solide sont négligeables ( $K_d = 0$ ), l'équation (III.12) montre clairement que la porosité est directement proportionnelle à l'ordonnée à l'origine de l'activité en fonction du temps. On écrit donc :

$$p = \frac{-6}{S\Delta cL} * (\text{ordonnée origine}) \quad (\text{III.14})$$

De façon similaire, un opérateur calcule la porosité accessible du matériau considéré en calculant l'ordonnée à l'origine, par régression linéaire sur les six dernières valeurs expérimentales, du cumul d'activité, pour le même triplet de valeur  $S$ ,  $L$  et  $\Delta c$ .

Le régime permanent se caractérise aussi par un profil de concentration au sein de l'éprouvette de la forme d'une droite, de pente  $-\Delta c/L$ , ayant pour ordonnée à l'origine  $\Delta c$  et coupant l'axe des abscisses en  $x = L$  (voir Fig.13).

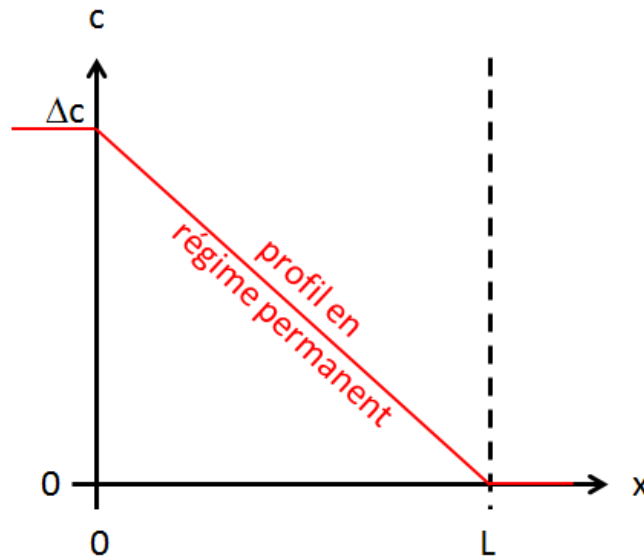


FIGURE 13 - PROFIL DE CONCENTRATION EN REGIME PERMANENT.

L'essai mené dans les conditions décrites au paragraphe précédent et l'interprétation théorique que l'on en fait permettent l'obtention directe d'un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée au travers du matériau d'intérêt, ainsi que la porosité de l'échantillon testé. Comme présenté dans le chapitre I de ce document, une telle grandeur est déterminante dans le dimensionnement des barrières de confinement pour le stockage des déchets radioactifs. Dans le cas des colis de déchets, le coefficient de diffusion effectif détermine l'épaisseur de l'enveloppe, la plupart du temps faite à base de béton, qui doit constituer ces derniers.

Afin d'évaluer l'impact des différentes grandeurs sur le comportement du phénomène de diffusion qui nous intéresse et plus précisément sur le comportement du cumul d'activité en fonction du temps, la méthode de *scale analysis* (Bejan, 1995), ou analyse d'ordre de grandeur, est appliquée à l'équation correspondant à la loi de diffusion, à savoir l'équation (III.7). Une analyse des ordres de grandeur nous donne que :

$$\frac{\Delta c}{t} \sim D \frac{\Delta c}{L^2} \quad (\text{III.15})$$

Ce qui se simplifie à l'expression suivante :

$$t_{diff} \sim \frac{L^2}{D} \quad (\text{III.16})$$

où  $t_{diff}$  correspond au temps caractéristique de diffusion (s).

Le temps caractéristique de diffusion est directement dépendant de deux paramètres : l'épaisseur  $L$  et le coefficient de diffusion apparent  $D$ . Il est proportionnel à la porosité accessible et de façon

identique au coefficient de partage, *via* la définition du coefficient de diffusion apparent (équation III.9), proportionnel au carré de l'épaisseur de l'éprouvette d'essai et enfin inversement proportionnel au coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée au travers de cette même éprouvette.

## C. PRISE EN COMPTE DE LA DECROISSANCE

### i. LOI DE DIFFUSION MODIFIEE

La loi de diffusion, donnée par l'équation (III.7) et caractérisant le transfert d'une espèce chimique radioactive en phase liquide, qu'elle soit réactive ou non, au travers d'un matériau poreux totalement saturé, omet un phénomène important. Dans le cas du tritium, cette loi ne prend pas en compte la décroissance radioactive et naturelle de l'espèce. La dynamique de population, ou loi de décroissance, d'une espèce chimique radioactive s'écrit généralement sous la forme suivante :

$$c(t) = c(t=0) \cdot \exp(-\lambda t) \quad (\text{III.17})$$

où :

$\lambda$  = constante radioactive ( $s^{-1}$ ), avec  $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$ ,

$t_{1/2}$  = temps de demi-vie de l'espèce radioactive (secondes ou années).

La demi-vie du tritium est égale à 12,32 années, soit une constante radioactive égale à  $1,78 \cdot 10^{-9} s^{-1}$ . Cette décroissance de population du tritium au cours du transfert de matière dans un matériau cimentaire poreux n'est aucunement prise en compte par la loi de diffusion initiale. Afin de l'intégrer à la loi de diffusion décrivant notre phénomène, il est nécessaire de reconsidérer le bilan de matière amenant à l'équation de continuité. Dans un premier temps, il était considéré que la variation de concentration dans le volume élémentaire de matériau était uniquement due à la différence entre les flux de matière entrant et sortant (équation II.4). Il est dorénavant nécessaire d'ajouter à ces termes, un terme supplémentaire de variation de concentration due à la décroissance radioactive, que l'on écrit sous la forme :

$$[J(x) - J(x+dx)] \cdot S dt = [dc - dc_{\text{décroissance}}] \cdot dV \quad (\text{III.18})$$

En dérivant l'équation (III.17), donnant la dynamique de population du tritium en fonction du temps, on obtient l'expression suivante :

$$dc_{\text{décroissance}} = -\lambda \cdot c(t) \cdot dt \quad (\text{III.19})$$

Couplée à la loi de Fick (équation II.15), les équations (III.18) et (III.19) amènent une nouvelle équation différentielle faisant office de loi de diffusion d'une espèce chimique radioactive et réactive avec la phase solide, que l'on écrit sous la forme suivante (Tang et al., 1981 ; DePaolo, 2006) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda c \quad (\text{III.20})$$

L'équation différentielle (III.20) avec les conditions initiale et aux limites énoncées plus haut dans ce chapitre (équations III.4 à III.6) constitue le nouveau système à résoudre afin d'en extraire l'expression de l'activité cumulée dans le compartiment aval au cours du temps.

Il est aussi possible d'évaluer l'impact de chacun des termes impliqués dans la nouvelle loi de diffusion, à l'aide la méthode de *scale analysis*, déjà employée sur l'équation (III.7). Au paragraphe III.B.iii, un temps caractéristique de diffusion a été défini, depuis l'analyse des ordres de grandeur, dans l'équation (III.7). De façon similaire, on obtient un temps caractéristique lié à la décroissance du traceur, noté  $t_{radio}$  et exprimé en secondes, que l'on écrit sous la forme :

$$t_{radio} \sim \frac{1}{\lambda} \quad (III.21)$$

En considérant un matériau cimentaire classiquement rencontré dans ce travail, présentant les propriétés suivantes. L'échantillon est de taille centimétrique ( $L \sim 10^{-2}$  m), ayant un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de  $D_e \sim 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une porosité de l'ordre de  $p \sim 10\%$ , soit un coefficient de diffusion apparent estimé à  $D \sim 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Au final, le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de  $t_{diff} \sim 10^8$  secondes.

Dans le même temps, la demi-vie du tritium étant égale à 12,32 années, le temps caractéristique de décroissance a pour valeur  $t_{radio} \sim 5 \cdot 10^8$  secondes. Il apparaît alors que le temps caractéristique de la décroissance radioactive est du même ordre que le temps caractéristique de la diffusion, pour un matériau ayant les propriétés usuelles des matrices cimentaires rencontrées dans ce travail. Il est donc nécessaire de prendre en compte la décroissance radioactive du tritium lors de l'essai de diffusion naturelle.

## ii. OBTENTION DE LA SOLUTION ANALYTIQUE

Le système composé de la loi de diffusion (équation III.20) et des conditions aux limites et initiale (équations III.4 à III.6) représente intégralement le transport d'une espèce radioactive au travers d'un matériau poreux, lorsque cette dernière se déplace avec un coefficient de diffusion effectif  $D_e$ , dans une porosité accessible  $p$  et pour un coefficient d'interactions  $K_d$ .

Un tel système d'équations admet une solution analytique unique (Odián et Kruse, 1969). *A contrario* de la solution présentée auparavant (équation III.8) dans le cas où la décroissance radioactive n'était pas prise en compte et dont la démonstration donnée par Crank (1980) repose sur la technique mathématique de séparation des variables, l'expression du profil de concentration en tritium au sein de l'échantillon ( $0 < x < L$ ) et au cours du temps ( $t \geq 0$ ) s'obtient par application des propriétés mathématiques de l'analyse complexe et de la transformée de Laplace.

On définit de manière générale la fonction  $G(s)$  comme étant la transformée de Laplace d'une fonction  $f(t)$ , suivant l'équation (Carslaw et Jaeger, 1953) :



$$G(s) = \int_0^{+\infty} f(t) \exp(-st) dt \quad (\text{III.22})$$

On note la fonction  $\chi(x,s)$  obtenue par transformation de Laplace du profil de concentration  $c(x,t)$ , telle que :

$$\chi(x,s) = \int_0^{+\infty} c(x,t) \exp(-st) dt \quad (\text{III.23})$$

La condition initiale, donnée par l'équation (III.4), stipule que le matériau est en début d'essai totalement libre de tritium. De ce fait, en appliquant la transformée de Laplace à la loi de diffusion d'une espèce chimique radioactive au travers d'un matériau poreux (équation III.20), on peut écrire que (Wilson, 1954) :

$$D \frac{\partial^2 \chi(x,s)}{\partial x^2} - (\lambda + s) \cdot \chi(x,s) = 0 \quad (\text{III.24})$$

Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre selon la variable d'espace  $x$  et sans second membre. Les conditions aux limites, initialement étant données par les équations (III.5) et (III.6), s'écrivent dans le domaine de Laplace sous la forme :

$$\chi(x=0,s) = \frac{\Delta c}{s} \quad (\text{III.25})$$

$$\chi(x=L,s) = 0 \quad (\text{III.26})$$

Le système différentiel composé des équations (III.24) à (III.26) se résout, pour un discriminant toujours positif et égal à  $(\lambda+s)^2$ , sous la forme :

$$\chi(x,s) = \frac{\Delta c}{s} \cdot \frac{\sinh \left[ (L-x) \cdot \sqrt{\frac{s+\lambda}{D}} \right]}{\sinh \left[ L \cdot \sqrt{\frac{s+\lambda}{D}} \right]} \quad (\text{III.27})$$

où  $\sinh$  est la fonction sinus hyperbolique.

Afin de retourner dans le domaine temporel et de déterminer l'expression du profil de concentration au sein du matériau et pour les conditions aux limites fixes désignées, il est nécessaire d'identifier les pôles de l'expression précédente, c'est-à-dire les valeurs de  $s$  annulant le dénominateur, et de calculer les résidus du produit de fonctions  $\chi(x,s)e^{+st}$  (Carslaw et Jaeger, 1953) à ces pôles.

L'équation (III.27) admet deux pôles simples, à savoir :

- Pour  $s = 0$ ,
- Pour  $s = -\lambda - D\pi^2 n^2 / L^2$ , où  $n$  est un nombre entier strictement positif.

Par application des propriétés de calcul des résidus en analyse complexe et du théorème des résidus (Carslaw et Jaeger, 1953), on déduit que l'expression du profil de concentration au sein du matériau et au cours du temps prend la forme suivante :

$$c(x,t) = \Delta c \left[ \frac{\sinh \left[ (L-x) \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \right]}{\sinh \left[ L \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \right]} - \frac{2D\pi}{L^2} \times \dots \right. \quad (\text{III.28})$$

$$\left. \dots \sum_n \frac{n}{\lambda + \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2}} \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left( -t \cdot \left( \lambda + \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \right) \right) \right]$$

De façon analogue à l'équation (III.8), le profil de concentration au sein du matériau est constitué de deux termes. Le second terme à droite de l'équation (III.28) donne l'évolution du profil de concentration dans le régime transitoire (série de termes en exponentielles décroissantes), cette dernière étant toujours dépendante du coefficient de diffusion apparent et de l'épaisseur mais aussi de la constante radioactive associée au traceur employé, ici le tritium. Le premier terme à droite de l'équation du profil de concentration est indépendant du temps et donne la forme du profil en régime permanent. *A contrario* du profil de concentration en régime permanent linéaire obtenu dans le cas où la décroissance radioactive du traceur n'est pas prise en compte, ici le profil présente une forme parabolique (voir Fig.14), dont l'écart avec le profil linéaire dépend de trois paramètres principaux : le coefficient de diffusion apparent, l'épaisseur du matériau et la constante radioactive du traceur.

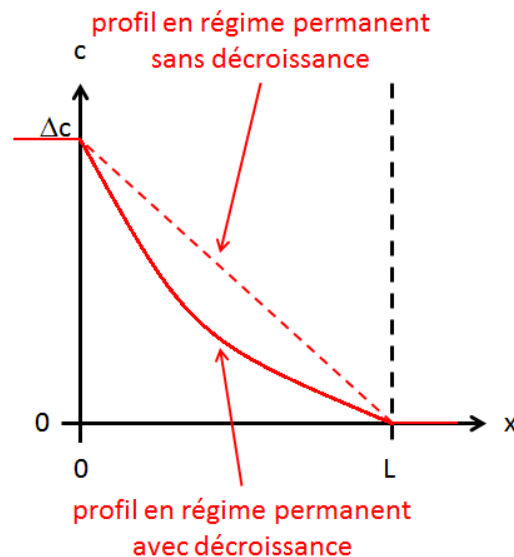


FIGURE 14 - PROFIL DE CONCENTRATION EN REGIME PERMANENT AVEC PRISE EN COMPTE DE LA DECROISSANCE.

Ensuite, par application de l'équation (III.10), on détermine l'expression de la quantité cumulée de tritium atteignant le compartiment aval au cours du temps :

$$Q(t) = S\Delta c D_e \left[ \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}}{\sinh \left[ L \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \right]} \cdot t + \frac{2D\pi^2}{L^3} \times \dots \right. \\ \left. \dots \sum_n \frac{(-1)^n n^2}{\left( \lambda + \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \right)^2} \cdot \left( 1 - \exp \left[ -t \cdot \left( \lambda + \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \right) \right] \right) \right] \quad (\text{III.29})$$

Sous une forme similaire à l'équation (III.11), la quantité cumulée au cours du temps de tritium atteignant le compartiment aval se décompose en trois termes. Un premier terme linéaire en fonction du temps, donnant la pente en régime permanent du cumul d'activité, un second terme constant dans le temps, donnant l'ordonnée à l'origine en régime permanent du cumul d'activité et enfin le troisième terme à droite traduisant le régime transitoire du phénomène de diffusion sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes.

### iii. IMPACT SUR LA DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

De façon similaire au cas où la décroissance d'activité du tritium n'est pas prise en compte, lorsque le troisième terme à droite de l'équation (III.29) tend vers zéro, le cumul d'activité en régime permanent est donné par l'expression suivante :

$$Q(t) = S\Delta c D_e \left( \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}}{\sinh \left[ L \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \right]} \cdot t + \frac{2D\pi^2}{L^3} \sum_n \frac{(-1)^n n^2}{\left( \lambda + \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \right)^2} \cdot \right) \quad (\text{III.30})$$

Contrairement au résultat usuellement déduit, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée n'est plus proportionnel à la pente du cumul d'activité dans le compartiment aval lorsque le régime permanent est atteint. De même, l'ordonnée à l'origine en régime permanent (second terme à droite de l'équation III.30) ne présente plus de proportionnalité directe avec la porosité accessible.

A titre de comparaison, si l'on trace les équations (III.11) et (III.29), correspondant respectivement aux cumuls d'activité au cours du temps lors de l'essai de diffusion naturelle sans et avec prise en compte de la décroissance radioactive du tritium, pour un jeu de paramètres d'entrée, à savoir l'épaisseur du corps d'épreuve, la surface d'échange, l'amplitude du gradient de concentration dans le compartiment amont (et maintenu au cours du temps), le coefficient de diffusion effectif, la

porosité du corps d'épreuve, le coefficient de partage du tritium avec la phase solide et, le cas échéant, la demi-vie du tritium, on obtient les courbes présentées dans la figure 15.

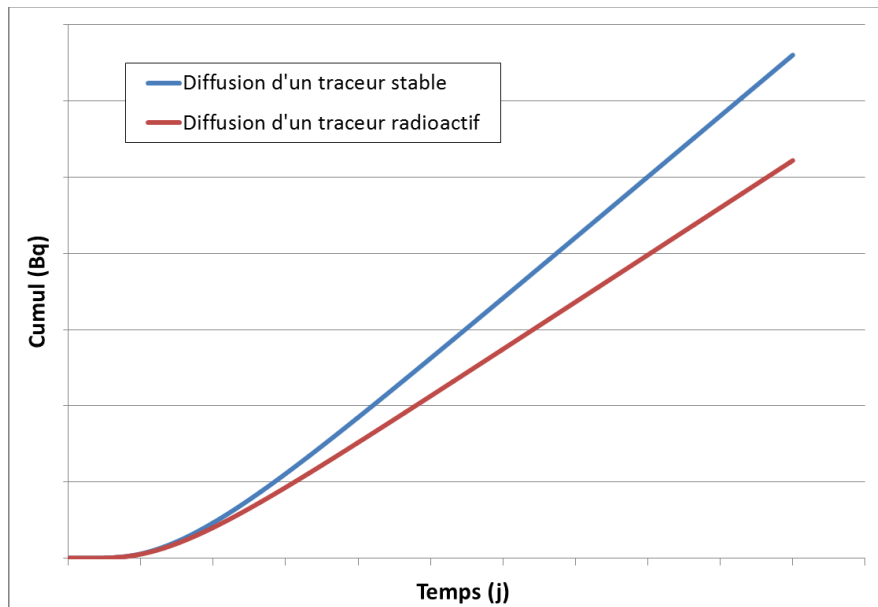


FIGURE 15 - CUMULS D'ACTIVITE AU COURS DU TEMPS POUR UN TRACEUR STABLE ET UN TRACEUR RADIOACTIF.

Pour une durée de régime transitoire équivalente, il apparaît qu'en régime permanent le cumul d'activité dans le cas où la décroissance du tritium est prise en compte présente une pente plus faible que celle du cumul d'activité lorsque la décroissance est absente. Cette différence est due au fait que la quantité de matière atteignant le compartiment aval au cours du temps se voit réduite des pertes occasionnées dans le corps du matériau par la statistique de décroissance. De ce fait, la différence de pente est principalement fonction de l'épaisseur du corps d'épreuve, de la vitesse diffusion du tritium dans celui-ci (son coefficient de diffusion effectif) et du volume qui lui est accessible pour son mouvement brownien (porosité accessible à la phase liquide).

Le principal problème d'un tel résultat réside dans les erreurs d'interprétations qui lui sont imputables. Lors d'un essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée sur un matériau donné, calculer le coefficient de diffusion effectif de l'espèce comme étant proportionnel à la pente en régime permanent revient à sous-estimer cette valeur, dans des proportions qui peuvent s'avérer non négligeables.

Pour un matériau d'épaisseur égale à 3 cm, caractéristique des bétons testés en diffusion naturelle, en faisant varier le coefficient de diffusion effectif de ce dernier dans une gamme comprise entre  $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour une porosité elle-même comprise entre 5 % et 20 % et un coefficient de partage nul, la sous-estimation du coefficient de diffusion, lorsque l'interprétation est faite de manière usuelle (par la pente), se présente sous la forme d'un fuseau donné en figure 16.

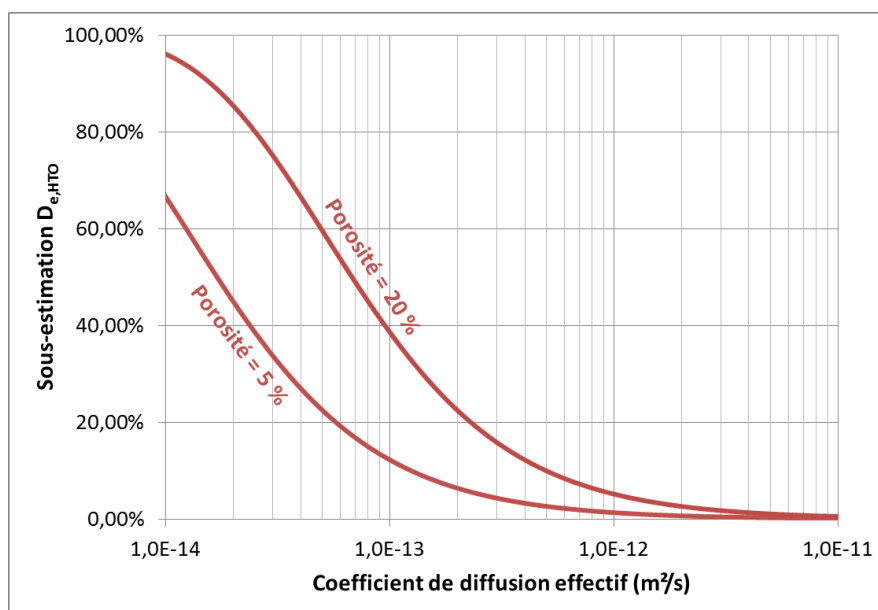


FIGURE 16 - SOUS-ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF POUR L = 3 CM.

Pour exemple, donner la pente du cumul d'activité d'un matériau comme présentant un coefficient de diffusion effectif du tritium réel (sous-entendre lorsque la décroissance du tritium est prise en compte) à  $1,0 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$  amène à une sous-estimation de 12,2 % de cette valeur lorsque la porosité est de 5 % (valeur basse du fuseau), soit un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de  $8,8 \cdot 10^{-14} m^2.s^{-1}$ . Plus la porosité augmente, plus cette sous-estimation se fait importante, pour finalement atteindre à la valeur haute du fuseau, soit pour une porosité de 20 %, une sous-estimation de l'ordre de 38,6 % (un coefficient de diffusion effectif déduit de la pente comme étant égal à  $6,1 \cdot 10^{-14} m^2.s^{-1}$ ).

On peut considérer que la sous-estimation devient négligeable car comprise dans l'incertitude de mesure et dans la variabilité de la formulation lorsque celle-ci devient inférieure à 5 % de la valeur réelle soit, pour cette épaisseur de matériau, lorsque le coefficient de diffusion effectif est environ supérieur ou égal à  $5,0 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$  pour une porosité de 5 % ou environ supérieur ou égal à  $1,0 \cdot 10^{-12} m^2.s^{-1}$  lorsque la porosité est de l'ordre de 20 %.

Dans le second cas d'intérêt, pour les mortiers testés à l'aide de la technique de diffusion naturelle, l'épaisseur requise est de l'ordre de 1 cm. Dans ce cas, l'impact de la décroissance radioactive sur l'interprétation classiquement réalisée est bien moins important. Le fuseau tracé en figure 17, obtenu sur la gamme de coefficient de diffusion  $[1,0 \cdot 10^{-14} ; 1,0 \cdot 10^{-12}] m^2.s^{-1}$  et une porosité comprise entre 5 % et 20 %, montre que pour la valeur haute du fuseau, l'impact est négligeable au-delà d'un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de  $1,0 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$ . Pour la valeur basse de la porosité choisie, l'impact est à prendre compte pour un coefficient de diffusion effectif réel inférieur à  $3,0 \cdot 10^{-14} m^2.s^{-1}$ , ce qui ne correspond pas à aucun moment à une valeur rencontrée dans ce travail ou dans la littérature scientifique touchant aux matériaux cimentaires, à ce jour.

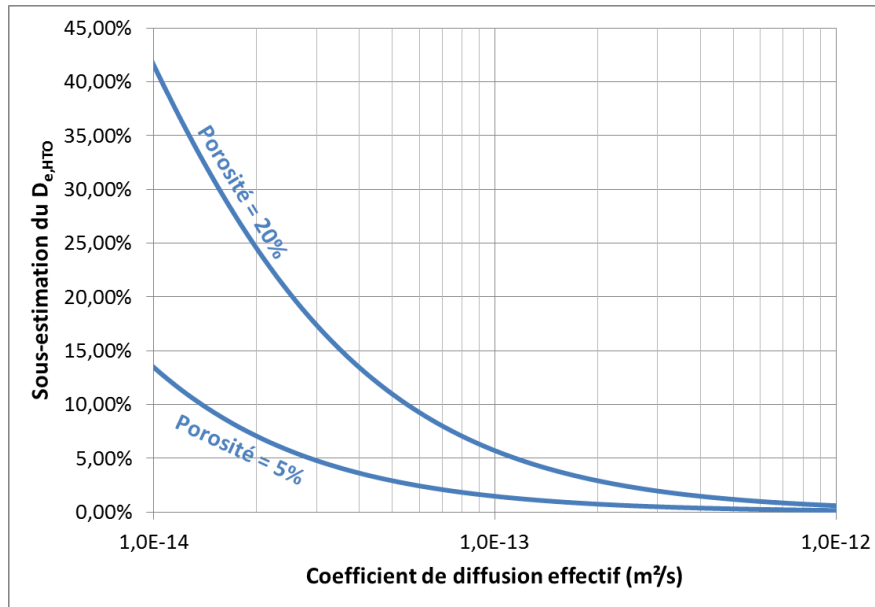


FIGURE 17 - SOUS-ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF POUR L = 1 CM.

Dans tous les cas, afin de fournir une interprétation la plus représentative de la réalité des essais menés, la décroissance radioactive du tritium sera prise en compte afin d'extraire le coefficient de diffusion effectif du matériau saturé.

Des résultats similaires peuvent être obtenus quant au calcul de la porosité accessible depuis l'ordonnée à l'origine du cumul d'activité dans le compartiment aval en fonction du temps, lorsque celui-ci a atteint son régime permanent.

Un cas supplémentaire nous intéresse, à savoir celui où la condition amont, initialement énoncée *via* l'équation (III.5), n'est plus respectée. Quelques essais en diffusion naturelle présentés aux chapitres VII et VIII de ce travail ont été menés avec une dérive de l'activité du compartiment amont. Cette dérive est due à deux phénomènes : la décroissance radioactive naturelle du tritium présent dans le compartiment et la consommation de tritium par diffusion du compartiment amont vers le compartiment aval et au travers du matériau. Ces deux phénomènes sont régis par l'équation (III.17) pour la décroissance radioactive et par l'équation suivante pour le transfert de matière :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{1}{D_{e,HTO}} \cdot J \quad (\text{III.31})$$

Le système composé de la loi de diffusion (III.20), de la condition initiale usuelle (équation III.4), de la condition à la limite aval nulle (équation III.6) et de la condition à la limite amont donnée par les équations (III.17) et (III.31) ne possède plus de solution analytique. De ce fait, afin de déduire les valeurs de coefficient de diffusion effectif du tritium et de porosité accessible, un modèle numérique, reposant sur le calcul des différences finies, selon un schéma explicite pour la discrétisation de l'espace et un schéma dit de *Crank-Nicholson* pour la discrétisation de la variable temps, a été développé sous le logiciel Scilab® et employé dans la suite de ce travail (voir Annexe 2).

Dans le cas où l'activité du compartiment amont décroît par consommation de tritium vers le compartiment aval et par décroissance radioactive naturelle du tritium, l'utilisation d'un modèle numérique permettant la résolution de l'équation différentielle (III.20), servant de loi de diffusion, accompagnée des conditions aux limites (équations III.6, III.17 et III.31) s'avère d'autant plus essentielle afin d'éviter toute erreur d'interprétation.

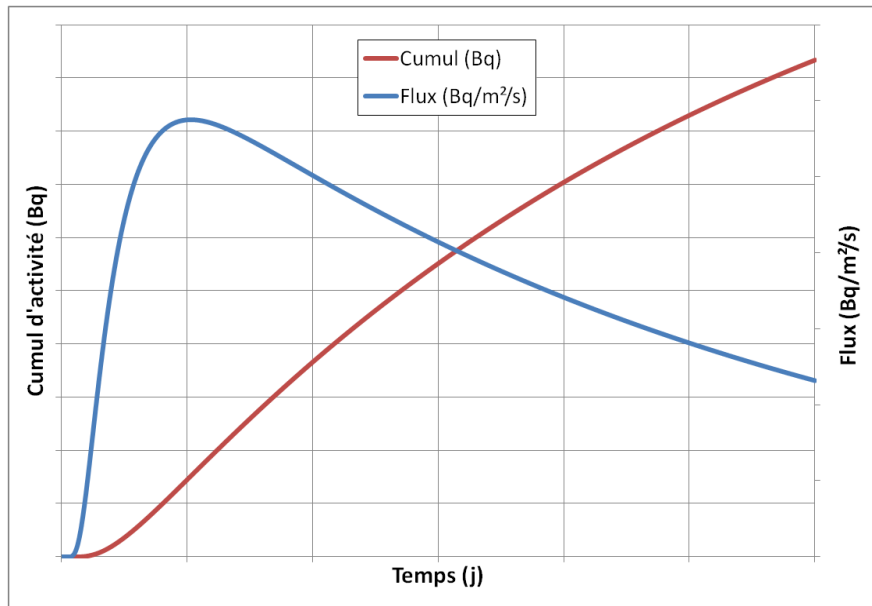


FIGURE 18 - CUMUL D'ACTIVITE ET FLUX VERS LE COMPARTIMENT AVAL - AMONT DECROISSANT.

Comme montré dans la figure ci-dessus, en début d'essai de diffusion, le cumul d'activité dans le compartiment aval au cours du temps présente le même régime transitoire en forme de coude, puis semble tendre vers un régime permanent caractérisé par un comportement affine. Cette impression d'atteinte du régime permanent peut être faussée par la périodicité des prélèvements réalisés expérimentalement dans le compartiment aval et par la dispersion que ces derniers présentent entre deux échéances de mesure (voir chapitre VII par exemple).

Pour un temps de mise en diffusion plus important, le cumul d'activité dans le compartiment aval présente un début de fléchissement de sa pente. Ce fléchissement, d'autant plus mis en valeur par le tracé du flux (Figure 19), s'explique par la décroissance de l'activité en tritium contenue dans le compartiment amont au cours du temps.

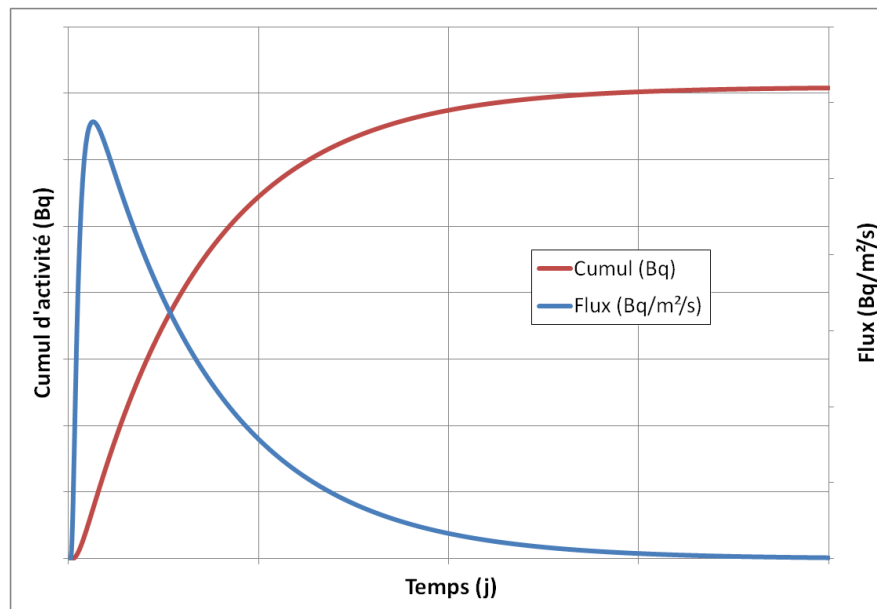


FIGURE 19 - CUMUL D'ACTIVITE ET FLUX VERS LE COMPARTIMENT AVAL - AMONT DECCROISSANT & TEMPS DE DIFFUSION ELEVE.

L'amplitude du gradient de concentration, moteur de notre transfert de matière, se réduisant au cours de l'essai de diffusion, induit une décroissance du flux de matière au cours du temps jusqu'à son annulation, par absence de tritium dans le compartiment amont. Sur la même échelle de temps (pour rappel la demi-vie du tritium est environ égale à 12 ans), l'activité cumulée dans le compartiment aval présente un fléchissement de sa pente jusqu'à finalement se stabiliser en suivant une droite horizontale, symbolisant la fin de tout transfert d'eau tritiée entre les deux compartiments et l'échantillon.

Un opérateur souhaitant extraire, en appliquant la solution analytique (III.29), les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité accessible depuis un essai de diffusion à l'eau tritiée mené avec une activité du compartiment amont se confronte alors à deux problèmes. La dispersion des valeurs expérimentales d'activité cumulée dans le compartiment aval présentent une dispersion qui ne fait qu'augmenter avec le temps, rendant une corrélation de ces dernières avec l'équation (III.29) de plus en plus faible. Dans le même temps, une application de l'équation du cumul d'activité tel que donné en par la relation (III.29) nécessite une connaissance de l'activité du compartiment amont tout au long de l'essai. Par simplification, l'opérateur pourrait choisir une valeur moyenne sur la durée de l'essai de diffusion. Un tel choix serait préjudiciable quant à la qualité des valeurs de coefficient de diffusion et de porosité déduites, puisque non-représentatif de l'amplitude du gradient de concentration à tout instant de l'essai et de son impact sur l'activité transférée vers le compartiment aval.

## D. EN RESUME

Le chapitre III de ce document touche à l'essai de référence pour la détermination du coefficient de diffusion effectif d'un matériau cimentaire saturé. Dans un premier temps, nous avons décrit les bases autant expérimentales que théoriques nécessaires quant à la détermination de la grandeur



recherchée. Dans un second temps, l'interprétation telle que classiquement faite afin d'extraire la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et la valeur de la porosité accessible est brièvement rappelée, à savoir que le coefficient de diffusion effectif est considéré comme proportionnel à la pente du cumul d'activité dans le compartiment aval et que la porosité accessible est considérée comme proportionnelle à l'ordonnée d'origine de la même grandeur, dans les deux cas lorsque le régime permanent du phénomène de diffusion est atteint. Dans un dernier temps, l'impact de la prise en compte de la décroissance radioactive naturelle du traceur dans le corps d'épreuve est étudié. Avec l'obtention d'une nouvelle solution analytique, il apparaît clairement que la valeur du coefficient de diffusion effectif vient être sous-estimée par rapport à sa valeur réelle si l'on applique l'interprétation classique. Cet écart est d'autant plus important que la diffusivité du matériau est faible, que la porosité du matériau est importante et que l'épaisseur (i.e. le temps d'essai) est importante.



# **Chapitre IV.**

## **TECHNIQUE ACCELEREE**

## A. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'accent a été mis sur la description théorique du phénomène de transfert de matière au travers d'un matériau poreux. Plus particulièrement une distinction a été faite entre le transport d'espèces chimiques ne présentant pas d'interactions de type électrique avec le milieu, le plus souvent une solution électrolytique, et le transport d'espèces chimiques électriquement chargées, principalement des ions.

Le chapitre suivant est dédié à la description et à la réalisation d'une technique accélérée permettant la détermination du coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique donnée au travers d'un matériau poreux saturé. Dans un premier temps, une étude bibliographique concernant les principales techniques accélérées, au nombre de trois, sont présentées et leur domaine d'application, ainsi que les principaux résultats associés, détaillés.

Dans un second temps, sur la base de ce retour bibliographique, la technique accélérée correspondant au cœur de ce travail de thèse est présentée. Il s'agit d'une technique de migration où un champ électrique constant, sous la forme d'une différence de potentiel, est appliqué à un échantillon pour ensuite en retirer une intensité (un courant) électrique traversant le matériau. On donne, dans ce chapitre, le protocole englobant aussi bien la préparation des éprouvettes que la mesure en elle-même et sa répétabilité, ainsi que le post-traitement des relevés expérimentaux et un calcul d'incertitude associée à la mesure, dans les conditions expérimentales.

## B. ETAT DE L'ART ET ESSAI DE MIGRATION

L'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée décrit dans le chapitre précédent présente un inconvénient majeur : il repose, comme son nom l'indique, sur un processus naturel, qui plus est réalisé à température ambiante. L'évolution des matrices cimentaires et l'amélioration de leurs performances en termes de capacité de confinement, *via* une réduction notable de la porosité totale ainsi qu'une diminution des rayons de pores, poussent l'opérateur à mener l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée sur des durées pouvant excéder une demi-décennie, afin d'atteindre le régime permanent du phénomène.

De ce fait, il est nécessaire de développer une technique de détermination du coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique donnée, lorsque mise en solution, au travers d'un matériau poreux, de préférence cimentaire, totalement saturé et cela dans un intervalle de temps réduit.

Les milieux du génie civil et, plus récemment, du nucléaire s'intéressent au transport accéléré d'espèces chimiques au travers des matériaux cimentaires lorsque ces derniers sont soumis à l'application d'un champ électrique. En effet, en phase liquide, un grand nombre d'espèces se présentent sous leur forme ionique et peuvent donc être déplacées plus facilement lorsque soumise à une polarisation électrique. Sur la base de ce retour d'expérience, prenant la forme d'une synthèse bibliographique, un protocole quant à la préparation, la réalisation et l'interprétation d'une

technique de migration sous champ électrique constant est développé. Enfin, cette partie se clôt sur un calcul formel des incertitudes liées à la détermination du coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique au travers d'un matériau poreux à l'aide de la technique de migration exposée.

#### i. TRANSFERT DES IONS CHLORURE

Dans le milieu du génie civil, la durabilité des structures bétons est souvent mise à mal par l'intrusion d'une espèce chimique particulière : le chlore. Ce dernier, de par ses interactions d'ordre chimique avec les composants des matériaux cimentaires, montre une certaine propension à produire des réactions souvent néfastes (liées essentiellement à l'initiation de la corrosion des éléments renforcés,...) pour les structures impactées. La cinétique nécessaire à l'arrivée du chlore et aux réactions associées étant de l'ordre du mois, voire de l'année, les scientifiques souhaitant les prédire et les contrer ont développé des techniques accélérées, accélérant donc le transfert de matière.

L'essai de migration des ions chlorure fait l'objet de nombreuses publications scientifiques et y est réalisé de façon très similaire. Pour exemple, on peut s'intéresser aux travaux de Byfors (1987), de McGrath et Hooton (1996) ainsi que, plus proche de nous, Djerbi et al. (2008). Nous nous tiendrons à la description de l'essai de migration des ions chlorure tel que décrit par Truc et al. (2000<sup>a</sup>) et leurs successeurs.

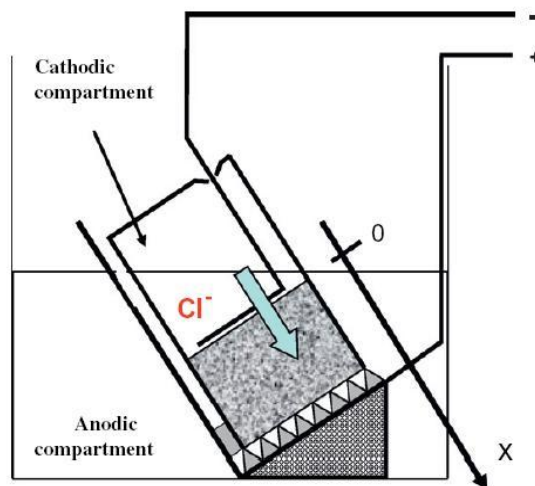


FIGURE 20 - VUE SCHEMATIQUE DU MONTAGE DE MIGRATION DES CHLORURES (SOURCE : MERCADO ET AL., 2012).

De façon analogue à l'essai de diffusion naturelle, l'essai de migration aux ions chlorure nécessite une saturation préalable de l'échantillon d'intérêt à l'aide d'une solution alcaline définie. Ce dernier vient ensuite être placé entre deux compartiments que l'on vient remplir d'une solution alcaline. Comme montré dans le schéma de la figure 20, deux électrodes sont ensuite plongées dans les compartiments et placées de part et d'autre de l'échantillon de façon à soumettre ce dernier à un champ électrique, sous la forme d'une différence de potentiel ou sous la forme d'un courant électrique. Le compartiment accueillant l'électrode anodique est rempli à l'aide de la même solution alcaline que celle utilisée pour la saturation préalable de l'échantillon. Le compartiment accueillant

quant à lui l'électrode cathodique est rempli à l'aide d'une solution alcaline présentant une importante concentration d'ions chlorure, généralement issue d'une dissolution de chlorure de sodium solide. Il sera pris un soin tout particulier à l'orientation du champ électrique appliqué à l'échantillon. Le chlore doit être ajouté au compartiment cathodique du montage qui, dans le cas d'un électrolyseur, correspond au pôle négatif de l'alimentation électrique. L'amplitude du champ électrique appliqué n'excèdera pas les  $400 \text{ V.m}^{-1}$  afin d'éviter tout phénomène d'effet Joule, provoquant un échauffement du montage et plus particulièrement tout échauffement des solutions contenues dans les compartiments et l'échantillon. Comme présenté dans le chapitre II de ce travail, la valeur du coefficient de diffusion, qu'il soit mesuré dans des conditions de dilution infinie ou qu'il soit macroscopique au travers d'un matériau poreux (dit effectif), est intimement lié à la température à laquelle il est déterminé. De ce fait, l'apparition d'un effet joule, tendant à échauffer les solutions, fausserait clairement la mesure.

La figure ci-dessous (Fig.21) donne une représentation de la condition initiale de l'essai de migration des ions chlorure ainsi mis en place, en termes de concentration.

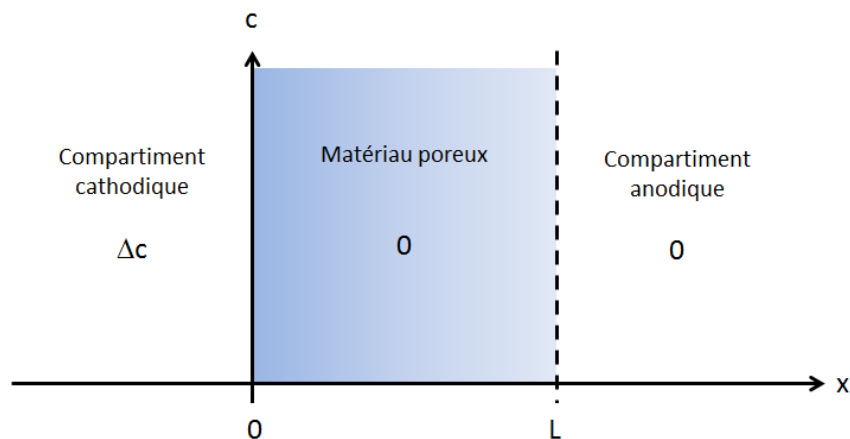


FIGURE 21 - CONDITION INITIALE DE L'ESSAI DE MIGRATION AUX CHLORURES.

Le volume du compartiment anodique est considéré comme très grand devant celui du compartiment cathodique. La durée de l'essai n'excédant pas quelques jours, on peut considérer que les conditions aux limites restent inchangées. A intervalles réguliers, la concentration en chlore est mesurée, par dosage, dans le compartiment cathodique. Ces dosages réguliers permettent de vérifier le maintien de la condition à la limite entre le compartiment cathodique et l'échantillon et de faire des réajustements, si nécessaire, de la concentration en chlore. Aussi, les variations en concentration en chlore dans le compartiment cathodique permettent de calculer un flux de matière sortant et, par application de la loi de Nernst-Planck, le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure au travers de l'échantillon d'intérêt. On écrit alors (Truc et al., 2000<sup>a</sup>) :

$$D_{e,Cl^-} = \frac{1}{\Delta c_{Cl^-}} \frac{RT}{F} \frac{J_{Cl^-}}{E} \quad (IV.1)$$

où :

$\Delta c_{Cl^-}$  = concentration en chlore dans le compartiment cathodique ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),

$J_{Cl^-}$  = flux de chlore traversant l'échantillon ( $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$E$  = champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ ).

A nouveau, lorsque le régime permanent de cet essai est atteint, le tracé du flux mesuré en fonction du temps présente un comportement linéaire qui permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion effectif du chlore au travers du matériau poreux d'intérêt, *via* une régression sur les valeurs expérimentales et la connaissance des grandeurs physiques impliquées, à savoir la température, l'amplitude du champ électrique externe appliqué sur la durée de l'essai ainsi que la concentration en ions chlorure dans le compartiment cathodique.

Les conditions initiale et aux limites, notamment présentées dans la figure 21, sont similaires à celles énoncées pour l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée. L'essai de migration diffère en deux points principaux, à savoir l'utilisation d'espèces chimiques de forme ionique une fois en solution et l'application d'une source de champ électrique externe. La technique de *scale analysis*, déjà utilisée pour évaluer les grandeurs d'influence de l'essai de diffusion naturelle au tritium (eq. III.15), peut être aussi appliquée à l'essai de migration au chlore étudié dans ce paragraphe. Ce travail a fait l'objet de deux publications par Lorente et Ollivier (2006) puis par Bégué et Lorente (2006). Lorsqu'on réalise une analyse des ordres de grandeurs sur l'expression totale du potentiel électrique, pour une source externe sous la forme d'un courant, on peut écrire que (Lorente et Ollivier, 2006) :

$$\frac{\Delta\psi}{L} \sim \frac{RT}{F^2} \frac{j}{D_0\Delta c} \quad , \quad \frac{RT}{FL} \quad (IV.2)$$

Pour les ordres de grandeur usuels de densité de courant et d'épaisseur ( $1 \text{ A.m}^{-2}$  et  $10^{-2} \text{ m}$ ), le premier terme à droite de l'équation précédente est dominant. De ce fait, en remplaçant l'ordre de grandeur du champ électrique dans l'analyse d'échelle de l'équation de Nernst-Planck, donnée par l'équation (II.13), on obtient (Lorente et Ollivier, 2006) :

$$\frac{\Delta c}{t} \sim \frac{D_0\Delta c}{pL^2} \quad , \quad \frac{j}{pFL} \quad (IV.3)$$

Dans le cas où le courant imposé est supposé prépondérant sur tous les autres phénomènes de transfert (principalement sur la diffusion naturelle), le temps caractéristique de migration, note  $t_{elec}$  et exprimé en secondes, est défini par :

$$t_{elec} \sim \frac{pLF\Delta c}{j} \quad (IV.4)$$

Le temps caractéristique de diffusion a été défini par l'équation (III.16). Pour les valeurs d'ordre de grandeur usuelles ( $j \approx 1 \text{ A.m}^{-2}$ ,  $L \approx 10^{-2} \text{ m}$ ,  $D \approx 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $\Delta c \approx 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$ ), le ratio entre ces deux temps donne :  $t_{diff} \approx 10^2 . t_{elec}$ . Cette valeur augmente avec une valeur croissante du courant appliqué.

Dans Lorente et Ollivier (2006), l'étude du phénomène de migration se place dans des conditions où le courant imposé aux bornes de l'échantillon est prédominant par rapport à tous les autres phénomènes diffusifs. Or, au début de l'essai, en limite entre le compartiment cathodique et l'échantillon, un gradient de concentration (une différentielle) infini existe. Dans les premiers

instants, l'échantillon n'est plus influencé par les processus de transfert sur toute son épaisseur  $L$ , mais sur une épaisseur variable dans le temps  $x$ , qui va évoluer en fonction du potentiel imposé et aussi en fonction du gradient de concentration. Une analyse d'ordre de grandeur réalisée plus finement en prenant en compte cette dernière considération sur l'équation de Nernst-Planck (équation II.13), mène à (Bégué and Lorente, 2006) :

$$\frac{\Delta c}{t} \sim \frac{D\Delta c}{x^2}, \quad \frac{D\Delta c}{x} \frac{F\Delta\psi}{RTL} \quad (IV.5)$$

Les temps caractéristiques des deux phénomènes mis en concurrence ici, à savoir la diffusion naturelle et la migration, sont alors donnés par les équations suivantes (Bégué et Lorente, 2006) :

$$t_{diff} = \frac{x^2}{D} \quad (IV.6)$$

$$t_{elec} = \frac{RTLx}{F\Delta\psi D} \quad (IV.7)$$

En utilisant les mêmes ordres de grandeur que précédemment et en négligeant les possibles interactions entre les ions libres et la matrice cimentaire (donc  $D = D_0/p$ ), il est possible de tracer les courbes  $x=f(t)$  issues de ces deux dernières équations. Le point d'intersection entre ces courbes s'obtient au temps spécifique, dit temps de transition  $t_{transition}$ , donné par l'équation suivante :

$$t_{transition} = \left( \frac{RTL}{F\Delta\psi} \right)^2 \cdot \frac{1}{D} \quad (IV.8)$$

Pour les ordres de grandeur précisés, le tracé est :

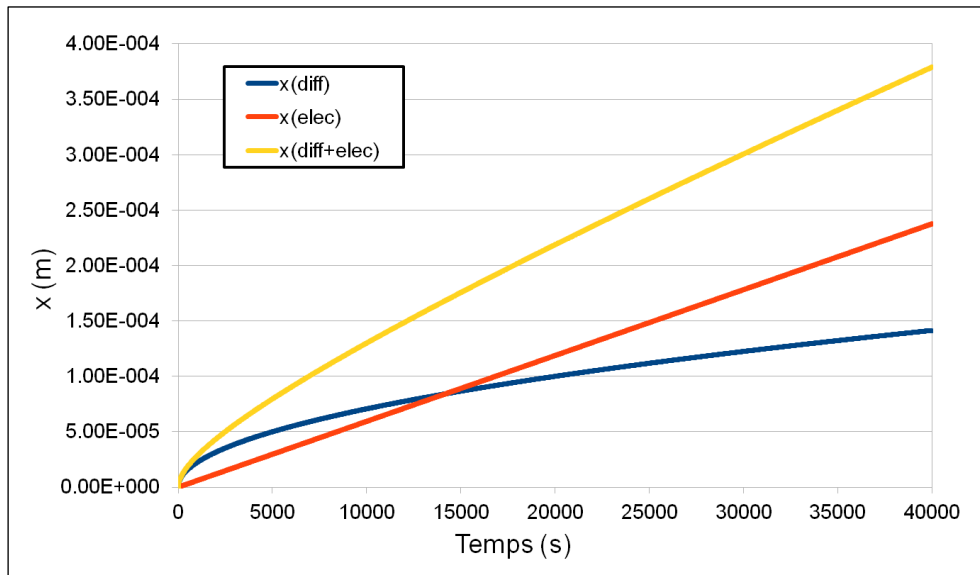


FIGURE 22 - EPAISSEUR CARACTERISTIQUE EN FONCTION DU TEMPS SELON LE PHENOMENE DIFFUSIF (SOURCE : BEGUE ET LORENTE, 2006).



On remarque sur la représentation graphique ci-dessus que les deux phénomènes de transport de matière mis en jeu possèdent des comportements différents en fonction du temps. La diffusion naturelle suit une loi en racine du temps, tandis que la migration elle est linéaire. La diffusion s'avère être le phénomène physique prépondérant en début d'essai jusqu'au temps caractéristique  $t_{\text{transition}}$  calculé par l'équation (IV.8), au-delà duquel la migration prend le dessus. Bien entendu, le transfert de chlore au travers d'une éprouvette dans les conditions expérimentales détaillées (gradient de concentration et source électrique externe) est régi par la superposition de ces deux phénomènes diffusifs, la diffusion naturelle et la migration, présentée par le tracé en jaune dans la figure 22.

La technique de *Scale Analysis* peut être aussi appliquée à l'étude d'autres paramètres du phénomène de migration. Pour exemple, Voinitchi et al. (2008) l'ont utilisée pour évaluer le flux et la quantité mesurable d'ions chlorure lors d'une contamination ou décontamination d'un échantillon de mortier, mettant à nouveau en avant la prédominance d'un des phénomènes diffusifs en jeu au cours du temps.

Le but initial de développement et d'application d'une telle technique de migration des ions chlorure était d'accélérer le transfert de matière et donc d'obtenir les effets sur les matrices cimentaires, quels qu'ils soient, dans un intervalle de temps réduit comparé au bien connues techniques de diffusion naturelle. Comme détaillé dans le chapitre II de ce document, les deux phénomènes, la diffusion naturelle et la migration, reposent sur des bases théoriques communes et ont le même objectif final. Dans la détermination de la grandeur *coefficient de diffusion effectif*, de nombreux auteurs pointent dans la littérature scientifique sa dépendance avec des paramètres expérimentaux qui lui sont, *a priori*, externalisés. L'étude réalisée par Lorente et al. (2007) a pour but de démontrer cette unicité du coefficient de diffusion effectif.

En effet, théoriquement, le coefficient de diffusion effectif d'un matériau poreux totalement saturé est une valeur ne dépendant que de trois paramètres, à savoir :

- **La température.** Le déplacement des ions dans la solution est un phénomène non seulement activé par le champ électrique et les gradients de concentration, mais aussi fortement dépendant de la température. Il suit une loi de comportement de type Arrhenius (voir Nguyen et al., 2009).
- **Le matériau.** Les caractéristiques morphologiques (porosité, tortuosité, constrictivité) définissent le lien entre le coefficient de diffusion effectif, que l'on souhaite déterminer, et le coefficient de diffusion en dilution infinie, *via* la définition d'un facteur de formation (voir équation II.37).
- **L'espèce diffusante.** Le coefficient de diffusion est intrinsèquement lié à l'espèce de référence pour l'expertise (l'eau tritiée dans la méthode diffusion naturelle, les ions chlorure dans l'essai de migration présenté ci-dessus). Chaque coefficient de diffusion change pour chaque espèce.

Dans le domaine d'étude concernant ce travail, tous les autres paramètres entrant en jeu dans une expertise de diffusion n'ont pas d'impact sur la valeur du coefficient effectif en lui-même, même s'ils ont des effets sur l'incertitude de mesure de ce coefficient, comme tout paramètre expérimental. Le coefficient de diffusion effectif ne dépend pas du champ électrique, de la concentration initiale en

espèce diffusante de référence, de l'état initial et de l'épaisseur de l'échantillon (Samson et al., 1999<sup>B</sup>).

Ainsi Lorente et al. (2007) ont montré par une étude expérimentale, *via* la méthode de migration des ions chlorure, que les prétendues dépendances en concentration ou en champ électrique n'étaient qu'une mauvaise interprétation des résultats. En effet, lors d'une diffusion naturelle d'espèces ioniques, l'équation de Fick (équation II.14) seule ne peut caractériser complètement notre phénomène. Comme expliqué dans ce paragraphe, il faut obligatoirement coupler l'équation de Nernst-Planck à l'équation donnant les variations du potentiel électrique, qui dans le cas où aucune source électrique externe n'est appliquée se réduit au potentiel de membrane (eq II.20). Dans le travail réalisé par Lorente et al. (2007), deux séries de céramiques de  $\text{TiO}_2$ , ne présentant donc aucunes interactions avec le chlore, sont soumises à des essais de diffusion naturelle aux ions chlorure. Dans la première série, le compartiment amont (ou cathodique) est concentré à hauteur de 12 g/L en chlore, l'échantillon et le compartiment aval (anodique) étant libre de tout chlore, tout en étant rempli d'une solution alcaline. Dans la seconde série, le compartiment amont est concentré à hauteur de 24 g/L en chlore tandis que l'échantillon et le compartiment aval sont respectivement saturé et concentré à hauteur de 12 g/L en chlore. Les résultats de quantité de chlore dosé dans le compartiment aval au cours du temps sont présentés dans la figure suivante.

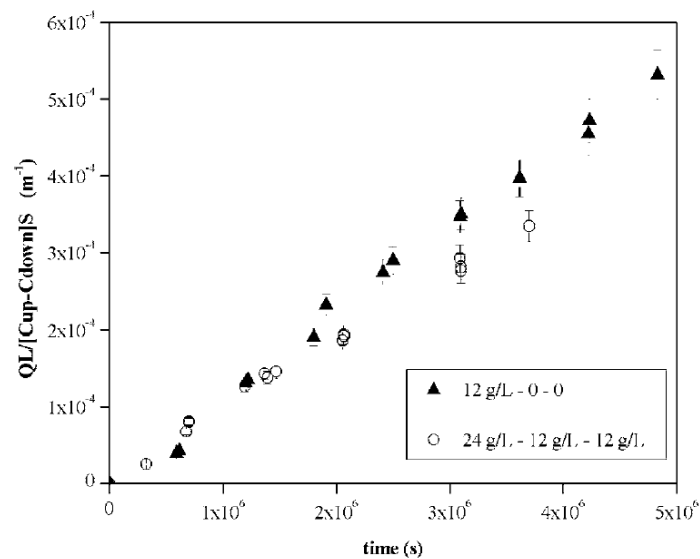


FIGURE 23 - QUANTITE DIFFUSEE DE CHLORE (SOURCE : LORENTE ET AL., 2007).

Dans le cas où l'échantillon est pré-contaminé en chlore, la quantité cumulée a tendance à présenter une pente plus faible. L'interprétation directe avec la loi de Fick donne un coefficient de diffusion plus faible, ce qui en soit est une erreur, puisqu'entre les deux courbes présentées, le matériau, la température et l'espèce diffusante de référence n'ont pas changé. Les seuls paramètres ayant changé sont les concentrations initiales dans chaque zone du montage (compartiment amont, échantillon, compartiment aval). En appliquant le couple d'équations (II.41) et (II.21), on obtient un coefficient de diffusion effectif unique pour les deux relevés expérimentaux, ce qui confirme la description théorique initialement faite.

Certains auteurs notent aussi une influence sur la valeur calculée du coefficient de diffusion effectif par la valeur du potentiel imposé. Ici, trois valeurs de champ électrique ont été testées sur une série

d'échantillons préalablement contaminés. Le compartiment cathodique contient au début, et tout au long, de l'expérience la même concentration en ions chlorure que les échantillons, tandis que le compartiment aval est maintenu à une concentration nulle en chlore au cours du temps. Le coefficient de diffusion, ainsi que le flux peuvent être déterminés à l'aide de l'équation (IV.1).

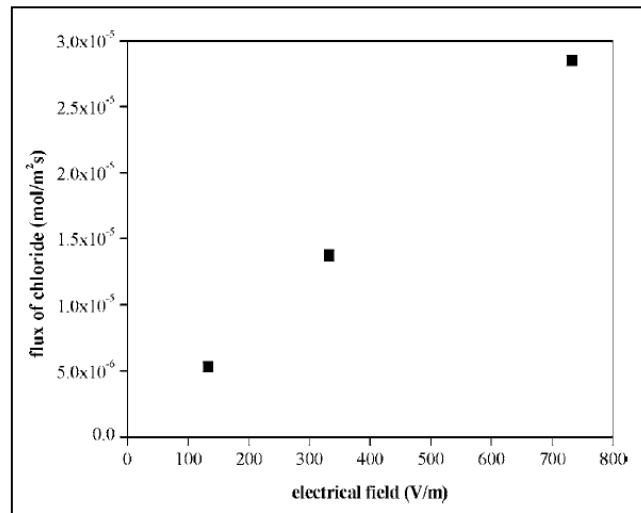


FIGURE 24 - FLUX MESURE EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE APPLIQUE (SOURCE : LORENTE ET AL., 2007).

Comme attendu théoriquement, la variation du flux d'ions chlorure entrant dans l'échantillon en fonction de l'intensité du champ électrique externe appliqué est linéaire. Par application directe de l'équation (IV.1), il en résulte qu'un seul et unique coefficient de diffusion effectif est obtenu pour l'échantillon considéré (un mortier), à la température à laquelle l'expertise a été réalisée (température ambiante) et pour l'espèce diffusante de référence choisie (ions chlorure).

## ii. DECONTAMINATION EN CESIUM

Un autre angle d'application des techniques accélérées concerne la décontamination. Le principe étant simplement opposé à la notion de contamination, à savoir que l'échantillon est entièrement saturé et sa solution interstitielle contient une concentration donnée d'une espèce ionique précise à extraire. L'étude menée par Frizon et al. (2005) consiste en l'extraction de l'ion césium ( $\text{Cs}^+$ ) de mortiers. L'application concerne la décontamination (au sens industriel) des installations hypothétiquement soumises à des contaminations radioactives.

Pour des raisons de conditionnement et de sûreté, les échantillons à décontaminer ont préalablement été saturés à l'aide d'une solution contenant un isotope non-radioactif du césium. Pour sa phase de décontamination l'échantillon est placé dans les conditions initiales suivantes :

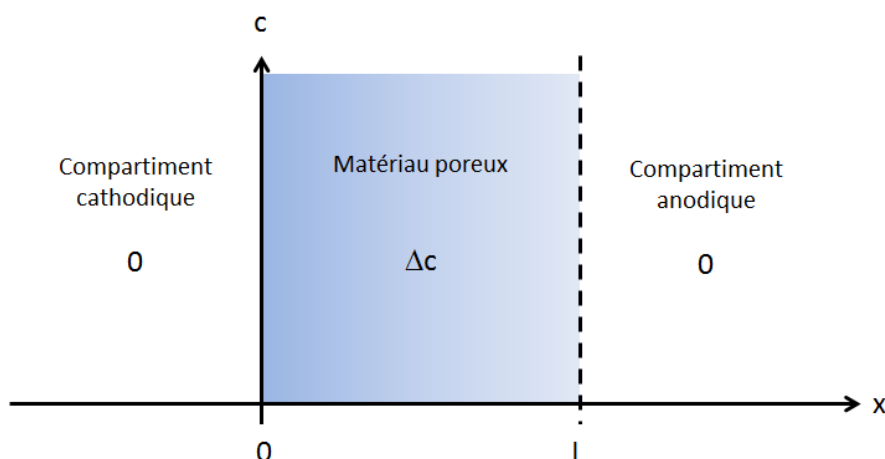


FIGURE 25 - CONDITION INITIALE DE L'ESSAI DE MIGRATION DU CESIUM.

A gauche de l'échantillon se trouve la cathode et à droite l'anode. Plusieurs échantillons, initialement contaminés à la même concentration de  $\text{Cs}^+$  ( $100 \text{ mol.m}^{-3}$ ) ont été placés en cellule de migration. Trois tests ont été arrêtés respectivement après deux jours d'essai, quatre jours et enfin trente jours, afin de contrôler les profils de concentration à ces instants. Le grignotage (passage à la meuleuse) de chacun de ses échantillons donne l'évolution du profil de concentration sur toute l'épaisseur du matériau en fonction du temps (Frizon et al., 2005) :

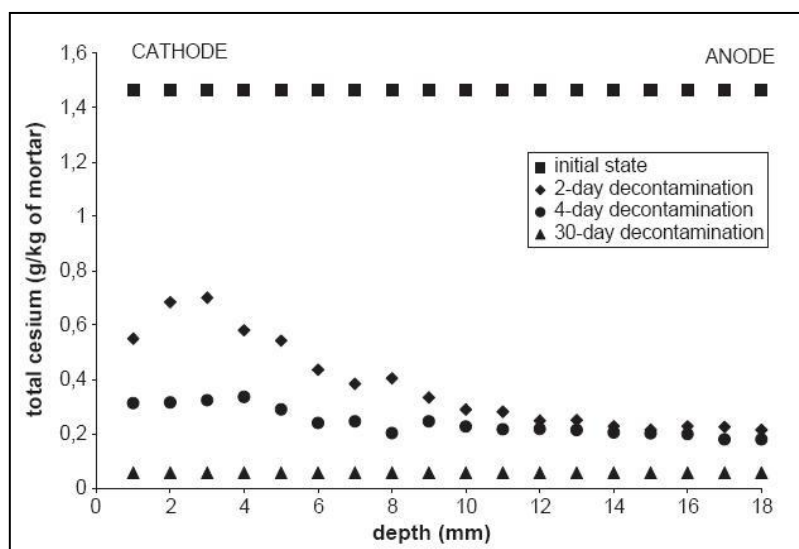


FIGURE 26 - EVOLUTION EXPERIMENTALE DU PROFIL DE CONCENTRATION EN CESIUM DANS UN L'ECHANTILLON AU COURS DU TEMPS LORS DE LA DECONTAMINATION (SOURCE : FRIZON ET AL., 2005).

Au bout de deux et quatre jours, le profil présente deux fronts de diffusion d'importance distincte. Le front de diffusion le plus important et le plus rapide se déplace vers la cathode, du fait de la charge du césium ionique ( $\text{Cs}^+$ ). La contamination est extraite du mortier par migration depuis le cœur de l'échantillon vers l'extérieur avec une relativement grande efficacité. Dans le même temps, le gradient de concentration entre l'échantillon et le compartiment contenant l'anode joue son rôle créant un autre front de diffusion, d'amplitude plus réduite. Au bout de trente jours de mise en décontamination, le profil de concentration en césium représente 4% de la concentration initialement introduite, indiquant qu'une partie du césium dans l'échantillon n'a pas pu subir le déplacement par migration, certainement du fait de sa liaison avec la phase solide. Les interactions

entre le césium et la matrice cimentaire (voir partie II.G.iii) ont été déterminées par Frizon et al. (2003) et amènent un coefficient de partage égal à  $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Dans le même temps, plusieurs grandeurs physico-chimiques sont mesurées dans les compartiments anodique et cathodique, tel que la conductivité et le pH. Il est noté que le pH ne varie que très faiblement dans les deux compartiments, tandis que la conductivité varie de manière opposée dans chacun des volumes. Ces variations sont essentiellement dues aux mouvements et aux réactions électrolytiques des ions hydroxyles ( $\text{HO}^-$ ) sous l'influence du champ électrique.

Enfin, il faut considérer que les interactions entre le césium en solution et la phase solide de matériau cimentaire résultent à la fois de l'irréversibilité de la liaison ainsi créée (quantité résiduelle, comme montré expérimentalement par Frizon et al., 2005) et d'une réversibilité complète (liaison faible – interactions de Wan der Waals).

### iii. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Enfin, nous nous sommes intéressés à une dernière technique accélérée. Cette dernière fait l'objet du mémoire de thèse de doctorat de Hugo Mercado (2012) et repose sur le principe de spectroscopie d'impédance (aussi appelée EIS, pour *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Elle consiste à appliquer à un échantillon, préalablement saturé par une solution définie, un signal sinusoïdal de fréquence variable. L'appareillage utilisé émet un signal d'amplitude égale à 200 mV et de fréquence variant entre 40 Hz et 110 MHz. Cette technique n'implique pas de flux de matière, mais une oscillation des espèces ioniques autour d'un point d'équilibre. Les lois classiques de l'électrochimie ne sont plus applicables. Le lien entre le coefficient de diffusion d'une espèce en dilution infinie et sa mobilité électrique est donné par la relation de Nernst-Einstein, cf. équation (II.35). Aussi, la conductivité électrique équivalente de chaque espèce ionique est donnée par la relation suivante :

$$\mu_i = Fz_i \lambda_i \quad (\text{IV.9})$$

où  $\lambda_i$  est la conductivité électrique équivalente ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Enfin, la conductivité électrique totale d'un électrolyte est donnée par (Snyder et al., 2003) :

$$\sigma_0 = \sum_i z_i c_i \lambda_i \quad (\text{IV.10})$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité électrique totale de l'électrolyte ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

De façon similaire au travail effectué au paragraphe II.F.iv et à l'aide des équations (IV.9), (IV.10) et de Nernst-Einstein (équation II.35), on peut définir le facteur de formation comme étant le ratio entre la conductivité de l'électrolyte et la conductivité propre du matériau saturé avec ce même électrolyte, toujours en supposant qu'aucune conductivité de surface n'existe dans le réseau poreux, ce qui s'écrit selon l'équation :

$$F_F = \frac{\sigma_0}{\sigma_{mat}} = \frac{D_{0,i}}{D_{e,i}} \quad (\text{IV.11})$$

où  $\sigma_{mat}$  est la conductivité électrique du matériau saturé ( $S.m^{-1}$ ).

Afin de calculer la conductivité du matériau saturé, il est nécessaire d'utiliser un modèle électrique équivalent à notre système de mesure. Le modèle retenu pour la suite de ce travail, dans la mesure où tous les échantillons testés sont totalement saturés, est le suivant (Mercado et al., 2012) :

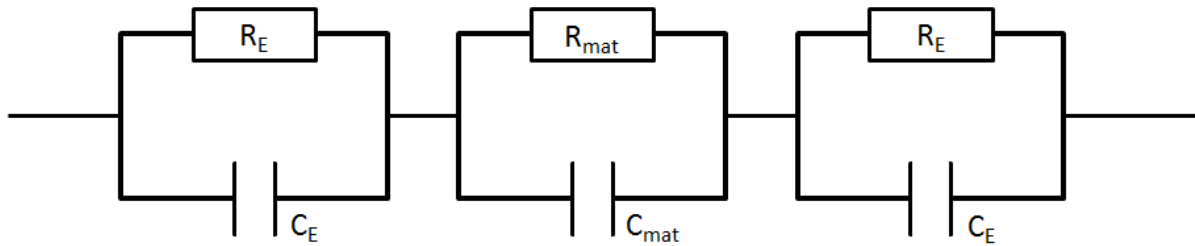


FIGURE 27 - SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT (SOURCE : MERCADO ET AL., 2012).

où :

$R_E$  = caractéristique résistive des électrodes ( $\Omega$ ),

$C_E$  = caractéristique capacitive des électrodes (F),

$R_{mat}$  = caractéristique résistive du matériau ( $\Omega$ ),

$C_{mat}$  = caractéristique capacitive du matériau (F).

Dans la majorité des cas expérimentaux considérés dans ce travail, les échantillons sont de géométrie cylindrique, ce qui donne la relation suivante entre la résistance du matériau et sa conductivité électrique :

$$\sigma_{mat} = \frac{L}{SR_{mat}} \quad (IV.12)$$

Le schéma électrique équivalent présenté en figure 29 s'avère être une simplification d'un modèle complet et représentatif des caractéristiques topologiques du réseau poreux étudié. Une description détaillée, une utilisation et une validation sont faites dans le travail de Mercado (2012, mémoire de thèse) et de Mercado et al. (2013).

Les signaux d'entrée et de réponse étant de forme sinusoïdale, on s'intéresse alors à l'impédance électrique totale équivalente de ce circuit. Cette impédance se présente sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_{réel}(\omega) - iZ_{img}(\omega) \quad (IV.13)$$

avec :

$\omega$  = la pulsation et  $\omega = 2\pi f$ ,

$f$  = la fréquence du signal d'entrée (Hz),

$i$  = nombre imaginaire,

$Z$ ,  $Z_{réel}$  et  $Z_{img}$  = impédances.

Par calcul, depuis le schéma électrique (Fig.29), on obtient une expression de l'impédance totale équivalente sous la forme :

$$Z_{réel}(\omega) = \frac{2R_E}{1 + (\omega R_E C_E)^2} + \frac{R_{mat}}{1 + (\omega R_{mat} C_{mat})^2} \quad (IV.14)$$

$$Z_{img}(\omega) = \frac{2\omega R_E^2 C_E}{1 + (\omega R_E C_E)^2} + \frac{\omega R_{mat}^2 C_{mat}}{1 + (\omega R_{mat} C_{mat})^2} \quad (IV.15)$$

En théorie, le diagramme de Nyquist (tracé paramétrique  $\{Z_{réel}(\omega) ; -Z_{img}(\omega)\}$ ) représentant le système d'équations (IV.14) et (IV.15) est constitué de deux demi-cercles consécutifs de diamètres respectifs  $R_{mat}$  et  $2 \cdot R_E$ . La valeur relevée en abscisse au premier point d'inflexion, lorsque la partie imaginaire est nulle, correspond à la valeur  $R_{mat}$ , ce qui permet un calcul de la conductivité du matériau, donc du facteur de formation et au final du coefficient de diffusion effectif. Expérimentalement, le tracé de Nyquist ne présente pas de valeur nulle au premier point d'inflexion, mais une approximation au minimum de la partie imaginaire de l'impédance équivalente permet un relevé de la résistance du matériau.

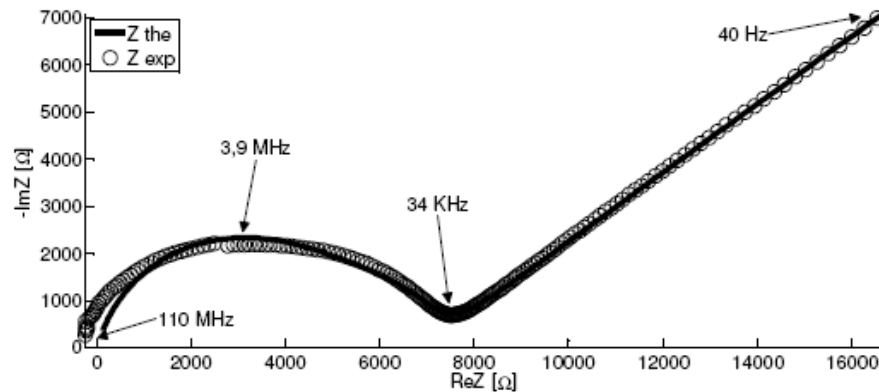


FIGURE 28 - EXEMPLE DE DIAGRAMME DE NYQUIST OBTENU AVEC LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE (SOURCE : MERCADO, 2012).

Du fait du montage en électrodes sèches et de la rapidité de la mesure (n'excédant pas quelques minutes pour une acquisition sur toute la gamme spectrale), la technique de spectroscopie d'impédance s'avère très efficace dans la détermination du coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique en phase aqueuse au travers d'un matériau poreux partiellement saturé (voir Mercado et al., 2013).

De nombreuses comparaisons expérimentales seront effectuées (voir chapitres VI et VII) entre la technique de EIS développée par Mercado dans son travail de thèse et la technique accélérée faisant l'objet de ce mémoire de thèse et dont le protocole est défini dans le paragraphe ci-après.

#### iv. DEFINITION D'UN PROTOCOLE DE MIGRATION

La partie qui suit consiste en une description détaillée du protocole envisagé dans ce travail de thèse quant à la réalisation d'un essai de migration et, cela, sur la base du retour d'expérience obtenu par l'étude bibliographique théorique et expérimentale présentée précédemment.

Tout d'abord, la réalisation de l'essai de migration nécessite deux prérequis essentiels. L'essai de migration doit être mené à une température de 23°C. Un suivi de la température des solutions utilisées doit être assuré tout au long de l'essai afin de vérifier le respect de cette condition. Ensuite, concernant les échantillons à mesurer, ces derniers doivent être totalement saturés avec une solution, de préférence alcaline, de composition précisément connue. La saturation totale, ainsi que la parfaite connaissance de la composition de la solution de saturation sont des conditions suffisantes et nécessaires à la détermination, *a posteriori*, d'un coefficient de diffusion effectif. La saturation s'effectue sous vide partiel, selon la méthode décrite dans la norme française NF P18-459 (2010) avec quelques modifications, détaillées dans le chapitre V de ce document.

Chaque échantillon est ensuite placé dans une cellule de migration, présentée schématiquement dans la figure 31, ci-dessous.

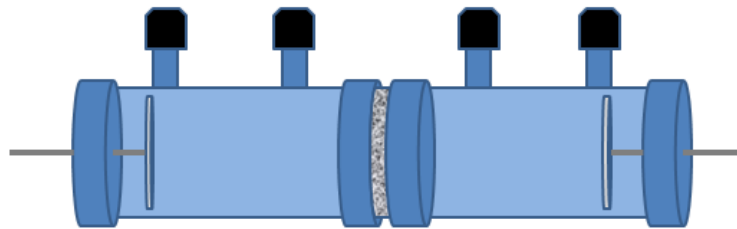


FIGURE 29 - SCHEMA CELLULE DE MIGRATION.

Cette cellule est composée principalement de cinq éléments : l'échantillon, de forme cylindrique, placé au centre (en gris), deux compartiments de volume identique et égal à environ 1,7 litres, placés de part et d'autre de l'échantillon et enfin deux électrodes déportées, une dans chaque compartiment, servant à l'application du champ électrique externe. L'étanchéité de l'intégralité du montage est assurée à l'aide d'un système d'écrous à serrer et de joints toriques en caoutchouc.

Dans la configuration spatiale choisie, le flux d'espèces ioniques au travers d'un matériau poreux totalement saturé est donné par l'équation de Nernst-Planck unidimensionnelle :

$$J_i = -D_{e,i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (\text{IV.16})$$

A nouveau, cette équation doit être appliquée pour chaque espèce ionique présente dans la solution porale de notre matériau. Sa connaissance précise est donc indispensable.

L'équation de Nernst-Planck ainsi écrite doit aussi être couplée à l'expression du potentiel électrique total. Dans le cas d'une source électrique externe sous la forme d'une différence de



potentiel d'amplitude mesurée aux bornes de l'échantillon  $\Delta U$  lorsque ce dernier a une épaisseur notée  $L$ , le champ électrique total s'exprime selon la relation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_{e,i} c_i} \pm \frac{\Delta U}{L} \quad (\text{IV.17})$$

Les électrodes déportées de la cellule de migration sont reliées à un générateur de tension continue. La tension traversant l'échantillon est mesurée aux bornes de l'échantillon placé dans la cellule à l'aide de deux électrodes métalliques en acier inoxydable collées sur ses surfaces transverses (planes). La figure ci-dessous présente une vue schématique du montage électrique utile dans la réalisation d'une mesure sous champ électrique.

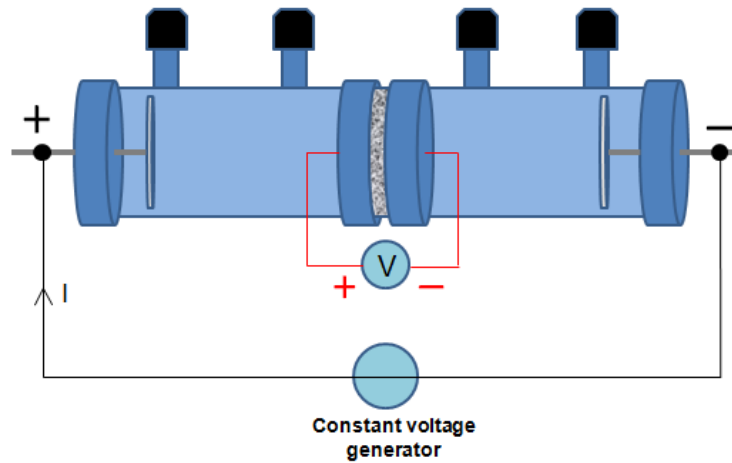


FIGURE 30 - SCHEMA MONTAGE ELECTRIQUE DE MIGRATION.

L'étape suivante consiste à remplir les deux compartiments, anodique et cathodique, d'une solution conductrice, de préférence alcaline. Nous avons choisi de remplir ces derniers à l'aide la même solution alcaline que celle saturant le réseau poreux de notre matériau. Sa connaissance précise et préalable est à nouveau indispensable. L'utilisation d'une même solution pour saturer l'échantillon d'intérêt, donnant la condition initiale de l'essai, et pour remplir les compartiments anodique et cathodique, donnant les conditions aux limites de l'essai, permet une annulation directe des gradients de concentration de chaque espèce ionique mise en jeu. De ce fait, les équations donnant le flux de matière (éq. IV.16) et le potentiel électrique total (éq. IV.17) se simplifient grandement. En prenant soin d'orienter les pôles d'alimentation correctement, le potentiel électrique s'écrit maintenant selon la relation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\Delta U}{L} \quad (\text{IV.18})$$

Le potentiel de membrane est nul du fait de la nullité des gradients de concentrations. Le flux de matière pour chaque espèce ionique mise en jeu dans l'essai de migration ici décrit s'écrit maintenant selon la relation :

$$J_i = D_{e,i} z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{\Delta U}{L} \quad (\text{IV.19})$$

Cette équation est aussi appelée *équation de Nernst-Planck simplifiée*. La force motrice de notre essai de migration repose uniquement sur la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon.

Les flux d'espèces ioniques au travers de notre matériau poreux donnent naissance à courant électrique que l'on détermine à l'aide de la loi de courant (eq. II.19). Si l'on combine cette dernière équation avec l'expression du facteur de formation, donnée par l'équation II.37, reliant le coefficient de diffusion effectif d'une espèce avec le coefficient de diffusion en dilution infinie de la même espèce, on obtient la relation suivante :

$$F_F = \frac{\Delta U}{j} \frac{F^2}{RTL} \sum_i z_i^2 c_i D_{0,i} \quad (\text{IV.20})$$

Or par définition, la densité de courant  $j$  est reliée au courant électrique  $I$  par l'équation :

$$j = \frac{I}{S} \quad (\text{IV.21})$$

où :

$I$  = courant électrique (A),

$S$  = surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ).

Si l'on insère cette dernière équation, dans l'équation (IV.20), on obtient l'expression du facteur de formation qui va nous intéresser pour la suite de ce travail :

$$F_F = \frac{\Delta U}{I} \frac{SF^2}{RTL} \sum_i z_i^2 c_i D_{0,i} \quad (\text{IV.22})$$

On retrouve ici l'expression de la loi d'Ohm où la résistance du matériau, saturé par une solution alcaline de composition définie, est donnée par la relation suivante :

$$R_{mat} = F_F \cdot \frac{RTL}{SF^2} \left( \sum_i z_i^2 c_i D_{0,i} \right)^{-1} \quad (\text{IV.23})$$

Le facteur de formation, ainsi corrélé, dépend directement de trois types de facteur : les grandeurs à mesurer, à savoir la tension aux bornes de l'échantillon et le courant traversant l'ensemble du montage, les constantes physico-chimiques (gaz parfaits, température, Faraday) et géométriques (surface, épaisseur) et les caractéristiques chimiques de la solution porale au travers de la

concentration et du coefficient de diffusion en dilution infinie de chaque espèce ionique mise en jeu dans l'essai de migration. On peut remarquer que, dans les conditions expérimentales définies et dans des limites qui seront bien établies, la tension aux bornes de l'échantillon et le courant traversant le circuit sont reliés par une loi analogue à la loi d'Ohm, où le facteur de formation, les constantes physico-chimiques et la connaissance de la solution poreuse tiennent le rôle de résistance.

Les coefficients de diffusion en dilution infinie de chaque espèce ionique sont tabulés dans la littérature scientifique. Plus particulièrement, pour les espèces alcalines qui nous intéressent (sodium, potassium, hydroxyde) et à la température ambiante (entre 18°C et 30°C), on peut se référer à Li et Gregory (1974).

Le but initial de ce travail est de développer une technique accélérée permettant la détermination du coefficient de diffusion d'une espèce chimique donnée au travers de matériaux cimentaires, dans un but de dimensionnement des enveloppes de confinement des déchets radioactifs. La technique officielle, décrite dans la partie III.B de ce document et actuellement employée par les acteurs du nucléaire, repose sur la diffusion naturelle de l'eau tritiée (HTO). Une comparaison entre ces deux méthodes s'avère donc indispensable en comparant les coefficients de diffusion effectifs déterminables pour une même espèce chimique et au travers d'un même matériau. L'espèce chimique de référence qui s'impose est l'eau tritiée.

Sachant que la taille moyenne des espèces ioniques qui nous intéressent (voir Shannon, 1976) et la taille d'une molécule d'eau (voir Cook et al., 1974 – on s'assurera que le remplacement d'un atome d'hydrogène par un isotope de tritium ne produit pas de changement significatif dans la taille globale de la molécule) étant similaires et dans la mesure où la densité surfacique de charges des matériaux cimentaires est négligeable, l'hypothèse forte de ce travail de thèse consiste à affirmer que la définition du facteur de formation, comme descripteur adimensionnel de la topologie du réseau poreux, en termes de porosité, de tortuosité et de constrictivité, ainsi que des effets que ces derniers ont sur la diffusibilité d'une espèce chimique donnée, est valide pour la molécule d'eau tritiée (HTO). On écrit alors que :

$$D_{e,HTO} = \frac{D_{0,HTO}}{F_F} \quad (IV.24)$$

où  $D_{0,HTO}$  = coefficient de diffusion en dilution infinie de l'eau tritiée, égal à  $2,44 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (voir Wang et al., 1953).

Le couple d'équations (IV.22) et (IV.24) permet la détermination du coefficient de diffusion de l'eau tritiée, sous les conditions théoriques et expérimentales explicitées, au travers d'un matériau cimentaire à l'aide d'une technique accélérée impliquant une source électrique externe sous la forme d'une différence de potentiel constante.

La condition initiale et les conditions aux limites en début d'essai sont représentées sur la figure ci-dessous.

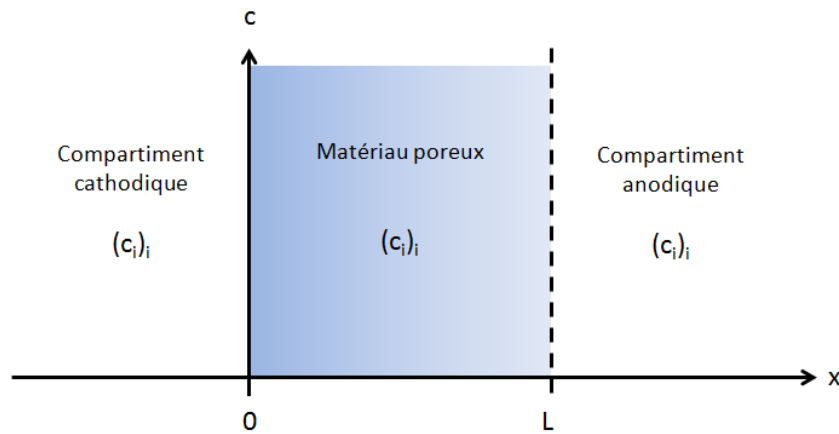


FIGURE 31 - CONDITION INITIALE DE L'ESSAI DE MIGRATION.

L'application d'une tension constante au matériau, symbolisé par les bornes en abscisse  $x = 0$  et  $x = L$ , depuis son état initial, induit le transport des espèces chargées présentes en son sein et dans les compartiments. Les anions se verront majoritairement déplacés vers le compartiment anodique, tandis que les cations seront emportés par le champ vers le compartiment cathodique. L'excès ou le défaut de charges est lui compensé par les réactions électrolytiques de l'eau et des ions hydroxydes prenant place aux électrodes déportées, servant à l'application du champ électrique externe. Pour une durée suffisante, les quantités de matière ainsi déplacées apportent un déséquilibre, en termes de concentrations entre les deux compartiments et l'échantillon. Ce déséquilibre se traduit immédiatement par une réapparition des gradients de concentration que le protocole avait annulés. L'expression du facteur de formation donnée par l'équation (IV.22) n'est plus valide et on ne peut plus en déduire la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée. De ce fait, il est décidé dans ce protocole que la durée d'application d'une source électrique externe au montage n'excèdera pas une heure. Dans le respect de cette courte durée d'essai, il est possible d'écrire les relations liant les conditions aux limites et la condition initiale sous la forme :

$$c(x=0, t) = c(0 < x < L, t=0) \quad (\text{IV.25})$$

$$c(x=L, t) = c(0 < x < L, t=0) \quad (\text{IV.26})$$

D'un point de vue expérimental, le générateur émet une différence de tension constante entre les électrodes déportées d'une amplitude fixée par l'opérateur. Ce dernier, pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment (effet Joule), doit s'assurer que la tension mesurée aux bornes de l'échantillon n'excède pas  $400 \text{ V.m}^{-1}$ . La valeur de la tension aux bornes de l'échantillon ainsi que la courant traversant le circuit sont enregistrés à intervalles réguliers, par exemple, toutes les vingt secondes, respectivement à l'aide d'un voltmètre et d'un ampèremètre (intégré au générateur de tension). Pour un essai d'une durée d'une heure, les relevés en fonction du temps de la tension et du courant se présentent généralement sous la forme présentée en figure 32.

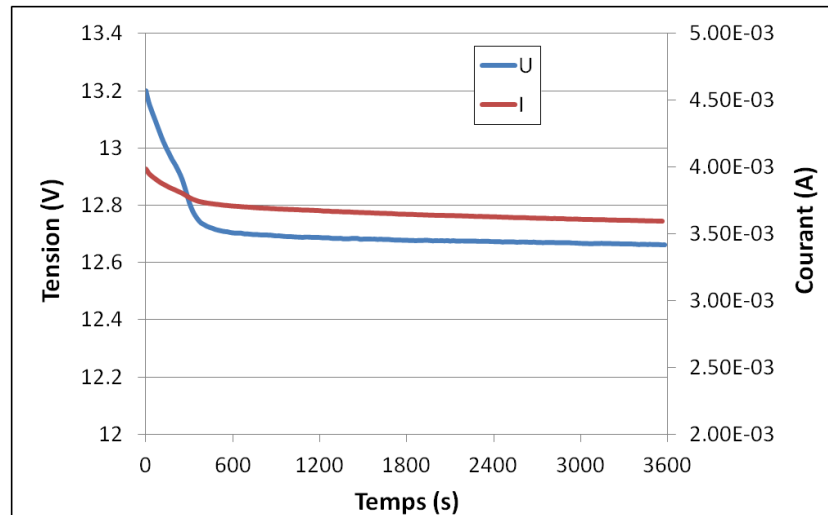


FIGURE 32 - EXEMPLE DE RELEVES EXPERIMENTAUX DE LA TENSION ET DU COURANT EN FONCTION DU TEMPS.

On remarque que pour les deux grandeurs mesurées, deux comportements différents apparaissent en fonction du temps. Tout d'abord, la tension aux bornes de l'échantillon chute fortement. Cette soudaine baisse de tension peut expliquer la *consommation* d'une part du champ électrique produit aux électrodes déportées dans la réalisation des réactions d'oxydoréduction nécessaires à la transformation de l'eau (ou de ses ions associés) dans la solution en électrons dans le circuit, ou inversement. On parle de potentiel de Nernst. De même, le courant suit cette tendance, puisque ce dernier est intrinsèquement lié au potentiel électrique au travers de la loi d'Ohm (équation IV.23). Une fois l'équilibre électrochimique établi (après environ dix minutes de mise sous tension sur le tracé ci-dessus), les deux signaux tendent à se stabiliser. Une fois ce régime stabilisé atteint, il est possible de calculer le facteur de formation associé au test et donc le coefficient de diffusion effectif qui nous intéresse. En effet, dans la mesure où l'équation (IV.16) donnant le flux de matière, dans les conditions expérimentales choisies, ne présente que des grandeurs constantes avec le temps, des variations trop importantes sur la mesure de la tension aux bornes de l'échantillon ou la mesure du courant traversant le circuit empêchent tout calcul et donc toute interprétation. L'opérateur prendra toujours soin de vérifier, graphiquement dans un premier temps puis par calculs, que le régime stabilisé a bien été atteint.

Le facteur de formation, donné par l'équation (IV.22), se calcule à l'aide des valeurs moyennes sur le régime stabilisé de la tension aux bornes de l'échantillon et du courant traversant le montage, ainsi qu'avec une connaissance des constantes physico-chimiques et géométriques et de la composition de la solution interstitielle.

## V. AMELIORATIONS ET CALCUL D'INCERTITUDE

Dans un second temps, le montage présenté dans la figure 33 connaît une amélioration importante. Afin de palier l'effet d'affaissement observé ci-dessus et de satisfaire aux équations décrivant notre phénomène de transfert, le générateur de tension est asservi à une tension de consigne de la façon suivante :

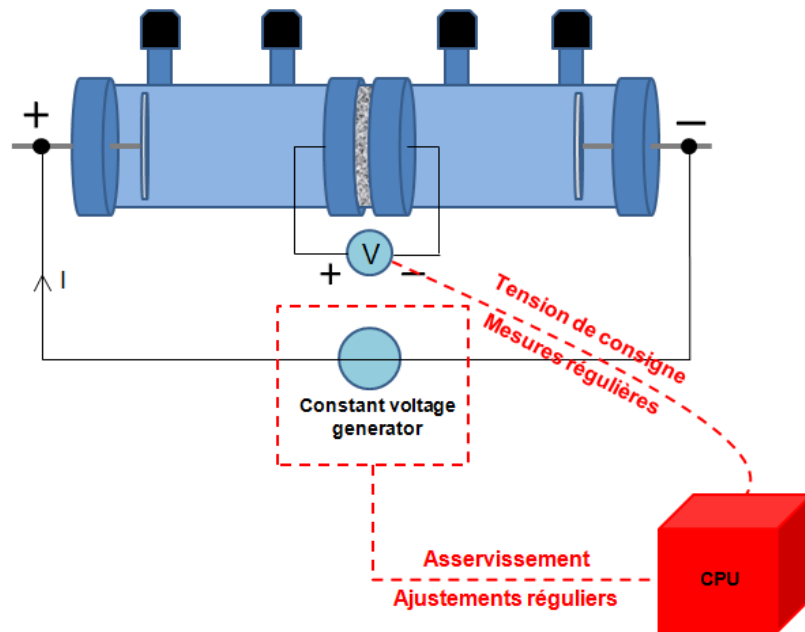


FIGURE 33 - MONTAGE AVEC GENERATEUR DE TENSION ASSERVI.

Initialement, l'opérateur fixe une tension de consigne aux bornes de l'échantillon, de façon à ce que le champ électrique externe qui lui est appliqué soit de l'ordre de  $400 \text{ V.m}^{-1}$ . Le générateur de tension délivre toujours une tension continue. L'asservissement consiste à un ajustement à intervalles réguliers de la tension délivrée par le générateur de façon à ce que la tension mesurée aux bornes de l'échantillon corresponde à la valeur de consigne. Les relevés expérimentaux de la tension aux bornes de l'échantillon et du courant traversant le circuit se présentent sous la forme suivante :

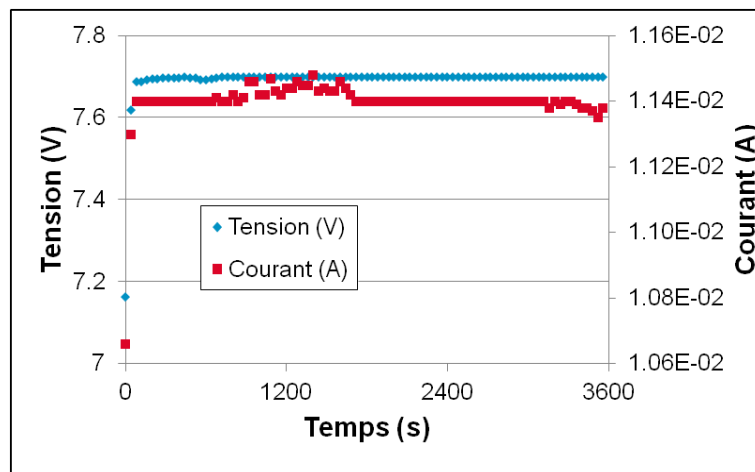


FIGURE 34 - EXEMPLE DE RELEVES EXPERIMENTAUX DE LA TENSION ET DU COURANT EN FONCTION DU TEMPS - UTILISATION DE L'ASSERVISSEMENT.

Dans le cas présenté ci-dessus, la tension de consigne est de 7,70 V. On remarque que les deux premiers points relevés, que ce soit pour la tension ou pour le courant, sont bien inférieurs au reste de la courbe. Ils correspondent au temps nécessaire pour que l'asservissement atteigne sa consigne. Sur l'intégralité des valeurs relevées, la valeur moyenne de la tension est de 7,69 V, avec une incertitude, correspondant à deux fois l'écart type, de 0,11 V, tandis que la valeur moyenne du courant est de 11,4 mA, avec une incertitude de 0,2 mA. Si l'on ignore les deux premières valeurs des

relevés expérimentaux, la valeur moyenne de la tension est de 7,70 V, soit la valeur de consigne, pour une incertitude inférieure à 0,01 V, tandis que la valeur moyenne du courant traversant le circuit est de 11,41, pour une incertitude de 0,1 mA (résolution minimale de l'ampèremètre).

Un tel asservissement s'avère donc efficace dans la mesure de la tension et du courant pour l'essai de migration sous champ électrique constant. De plus, la constance des deux signaux vient, cette fois-ci, entièrement satisfaire les équations théoriques (équation de Nernst-Planck, loi de courant) associées à notre détermination du coefficient de diffusion effectif.

Comme pour toute mesure expérimentale, à une valeur de coefficient de diffusion effectif déterminée, il est nécessaire d'associer une incertitude. Les équations (IV.22) et (IV.24) donnent les relations utiles pour le calcul d'une valeur du coefficient de diffusion et dont il faut inspecter les grandeurs pour en déterminer l'incertitude finale.

Les constantes des gaz parfaits et de Faraday ne sont pas données dans les tables internationales avec une incertitude, on considèrera qu'elles sont donc exactes. L'essai doit être réalisé à une température de 23°C. Un relevé de la température est réalisé tout au long de chaque essai et de manière générale une variation de  $\pm 1^\circ\text{C}$  autour de cette consigne est observée. L'échantillon est supposé de forme cylindrique. Le moulage et la découpe de ce dernier n'étant pas parfaits, plusieurs mesures au pied à coulisse donneront une incertitude, égale à deux fois l'écart type sur la valeur moyenne mesurée, sur l'épaisseur et sur le diamètre, donc, au final, sur la surface.

Les solutions alcalines sont obtenues par dissolution de pastilles de soude (NaOH) et de potasse (KOH) dans de l'eau. L'eau utilisée est une eau osmosée, donc supposée vide de toute autre addition minérale, tandis que les pastilles solides sont de haute pureté ( $> 99,9\%$ ). L'incertitude dans la fabrication des solutions vient de la masse minimale d'une pastille par rapport à la masse nécessaire à introduire dans un litre d'eau pour obtenir une concentration donnée en ion. L'incertitude a été ainsi estimée à  $5,4 \text{ mol.m}^{-3}$  pour le sodium  $\text{Na}^+$ , à  $1,8 \text{ mol.m}^{-3}$  pour le potassium  $\text{K}^+$  et à  $7,2 \text{ mol.m}^{-3}$  (somme des deux premiers) pour l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ .

Ensuite, les valeurs de tension aux bornes de l'échantillon et de courant traversant le circuit, quel que soit le montage utilisé, correspondent à leur valeur moyenne sur la période adéquate (régime stabilisée pour le premier montage, exempte des valeurs d'atteinte à la consigne pour le montage asservi). L'incertitude associée correspond à deux fois l'écart type sur cette valeur moyenne.

Enfin, l'incertitude associée au coefficient de diffusion en dilution infinie de l'eau tritiée est donnée par Wang et al. (1953) et est égale à  $5,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Les coefficients de diffusion en dilution infinie pour les espèces ioniques sont donnés par Li et Gregory (1974) sans incertitude.

Les incertitudes relatives sur le facteur de formation et sur le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée se calculent depuis les équations (IV.22) et (IV.24) sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta F_F}{F_F} = \frac{\Delta(\Delta U)}{\Delta U} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\sum_i z_i^2 D_{0,i} \Delta c_i}{\sum_i z_i^2 D_{0,i} c_i} \quad (\text{IV.27})$$

$$\frac{\Delta D_{e,HTO}}{D_{e,HTO}} = \frac{\Delta F_F}{F_F} + \frac{\Delta D_{0,HTO}}{D_{0,HTO}} \quad (\text{IV.28})$$

où :

$\Delta F_f$  = incertitude sur le facteur de formation,

$\Delta (\Delta U)$  = incertitude sur la tension aux bornes de l'échantillon (V),

$\Delta I$  = incertitude sur le courant traversant le circuit (A),

$\Delta T$  = incertitude sur la température (K),

$\Delta L$  = incertitude sur l'épaisseur (m),

$\Delta S$  = incertitude sur la surface (m<sup>2</sup>),

$\Delta c_i$  = incertitude sur la concentration de chaque espèce ionique (mol.m<sup>-3</sup>),

$\Delta D_{0,HTO}$  = incertitude sur le coefficient de diffusion en dilution infinie de l'eau tritiée (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),

$\Delta D_{e,HTO}$  = incertitude sur le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

De manière générale, l'incertitude sur le coefficient de diffusion effectif est un ordre de grandeur inférieur à la valeur calculée du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée. A titre d'exemple, considérons un échantillon testé à l'aide la technique de migration sous champ électrique constant avec le montage asservi et présentant les propriétés suivantes :

Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Tension mesurée (V)	Courant mesuré (mA)
10,0 ± 0,1	110,0 ± 0,1	4,0 ± 0,0	20,0 ± 0,2
Température	Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	$D_{0,HTO}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
23,0 ± 1,0 °C	100,0 ± 1,8 (Na <sup>+</sup> ) 100,0 ± 5,7 (K <sup>+</sup> ) 200,0 ± 7,2 (HO <sup>-</sup> )	2,44 ± 0,057 10 <sup>-9</sup>	

TABLE 1 - VALEURS ET INCERTITUDES POUR UN ESSAI DE MIGRATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONSTANT.

Les valeurs données dans le tableau ci-dessus amènent les résultats suivants :

$F_f$	$D_{e,HTO}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
1000	2,4 10 <sup>-12</sup>
$\Delta F_f$	$\Delta D_{e,HTO}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
183	3,1 10 <sup>-13</sup>

TABLE 2 - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DE L'EAU TRITIEE ET FACTEUR DE FORMATION.

L'incertitude liée au coefficient de diffusion effectif calculé dans ces conditions est apparaît un ordre de grandeur plus grand que l'incertitude qui lui est associée. Il en va de même pour le facteur de formation.

## C. EN RESUME

Le chapitre IV de ce document définit les fondements théoriques et expérimentaux liés à l'essai dit de migration développé dans cette thèse. Dans un premier temps, une courte étude bibliographique, faisant office d'état de l'art du domaine d'intérêt, est réalisée sur trois techniques accélérées appliquées aux matériaux cimentaires saturés. Dans un second temps, les différentes étapes de préparation et de réalisation de l'essai dit de migration sous champ électrique constant sont décrites ainsi que les implications théoriques associées. L'essai repose sur l'utilisation d'un échantillon totalement saturé avec une solution alcaline de composition connue et que l'on place



dans une cellule remplie de part et d'autre de la même solution. Enfin, une différence de tension constante est appliquée au matériau et le courant électrique traversant résultant est mesurée afin de calculer la valeur du facteur de formation et du coefficient de diffusion effectif de l'espèce chimique de référence.



# **Chapitre V.**

## **MATERIAUX D'INTERET**

## A. INTRODUCTION

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs de type FMA-VC, les matrices de confinement employées sont pour beaucoup de type cimentaire. Ces matériaux reposent sur la réaction de durcissement d'une phase anhydre, appelée liant hydraulique, lorsqu'elle entre en contact avec l'eau. Bien que la première utilisation des liants hydrauliques remonte à plusieurs millénaires et que les procédés industriels de fabrication et d'utilisation du ciment remontent à plus de deux siècles, la complexité aussi bien de l'espèce anhydre que des réactions chimiques mises en concurrence lors de la prise apporte des enjeux scientifiques et techniques innombrables.

Le chapitre qui suit s'intéresse, dans un premier temps et de façon brève, aux notions générales associées aux matériaux cimentaires, que ce soit la fabrication d'un ciment, le phénomène d'hydratation et les propriétés de la solution porale. Puis, dans un second temps, il s'attache à décrire, en termes de composition et de propriétés microstructurales, les différents matériaux utilisés dans ce travail de thèse.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre concerne la préparation des échantillons d'essai, tout d'abord d'un point de vue de leur découpe après moulage ou carottage et ensuite d'un point de vue de l'obtention d'une saturation optimale du réseau poreux par une phase liquide de composition définie.

## B. DEFINITIONS GENERALES SUR LES MATERIAUX CIMENTAIRES

### i. FABRICATION D'UN CIMENT

Le mot ciment est un terme générique donné aux liants hydrauliques dont la phase principale est constituée d'espèces chimiques anhydres appelées *clinker*. Les clinkers sont le produit d'une cuisson à une température dépassant les 1400°C (fusion partielle de la phase solide) d'un mélange de roches calcaires et argileuses. Un broyage fin est généralement réalisé sur le résultat de la cuisson. Les clinkers sont principalement composés de quatre espèces chimiques anhydres différentes :

- Un silicate tricalcique, nommé *alite*, de formule  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (en notation cimentière,  $\text{C}_3\text{S}$ ), représentant plus de 50% du clinker,
- Un silicate bicalcique, nommé *bélite*, de formule  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (en notation cimentière,  $\text{C}_2\text{S}$ ), représentant jusqu'à 30% du clinker,
- Un aluminat de calcium, de formule  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , en notation cimentière  $\text{C}_3\text{A}$ , phase minoritaire,
- Un ferroaluminat de calcium, de formule  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en notation cimentière  $\text{C}_4\text{AF}$ , phase minoritaire.

Lors du refroidissement après l'étape de cuisson, chacune de ces espèces chimiques passe par une ou plusieurs transformations polymorphiques, d'un point de vue de leur structure cristalline. Les données thermodynamiques relatives à leur formation (enthalpie de formation) sont présentées

dans la littérature scientifique, qu'elles aient été obtenues expérimentalement (Ayed, 1991) ou par simulation (Pisch et al., 2011). La vitesse de cette étape de refroidissement conditionne grandement la proportion de chaque espèce dans le clinker et leur structure finale.

Un ciment constitué intégralement de clinkers est généralement appelé ciment Portland ou, comme présenté dans la norme française de référence EN 197-1 (2001), associée à la classification des ciments, ciment de CEM-I. L'addition de liants hydrauliques, la plupart du temps d'origine naturelle, tels que la fumée de silice ou les cendres pouzzolaniques confère au ciment des propriétés aussi bien physique, chimique ou encore mécanique variables, au cours de la réaction d'hydratation ou au terme de cette dernière. On classe ces ciments sous l'appellation de ciments composés, portant le nom de ciment de CEM-II à ciment de CEM-V, selon la part et le type d'additions apportées au ciment Portland. On trouve une répartition précise des divers types de ciment dans la norme française de référence EN 197-1 (2001).

## ii. PROCESSUS D'HYDRATATION

Les liants hydrauliques présentent la particularité de produire une réaction chimique lorsqu'ils sont mis en contact avec l'eau, amenant un durcissement du mélange final. On parle de réaction d'hydratation du ciment. Chaque espèce chimique composant le ciment, quel que soit le type de ciment considéré, présente une cinétique de réaction propre amenant des produits de réaction qui lui sont associés, toutes étant mises en concurrence. Les réactions d'hydratation étant exothermique, à l'aide de la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), il est possible de suivre les différentes phases de la réaction. On retiendra principalement, dans le cas d'un ciment Portland simple, que (Nonat, 1992) :

- La phase  $C_3S$  présente la cinétique d'hydratation la plus élevée. Ses produits d'hydratation sont les silicates de calcium hydratés ou CSH (sous la forme d'un gel colloïdal), où les proportions de chaux ( $CaO$ ), de silice ( $SiO_2$ ) et d'eau sont dépendantes des conditions initiales, ainsi que la phase cristalline de Portlandite, en notation cimentière appelée CH.
- La phase  $C_2S$  présente une cinétique d'hydratation bien plus lente et amène les mêmes produits d'hydratation.
- Les phases minoritaires de  $C_3A$  et de  $C_4AF$  possèdent des cinétiques d'hydratation très rapides, que l'on régule généralement en ajoutant aux clinkers initiaux une certaine quantité de gypse ( $CaSO_4$ ), pour produire également des phases cristallines portant le nom de sulfo- et ferro-aluminates hydratés.

Un détail très complet du complexe processus d'hydratation peut être trouvé dans le travail de synthèse des connaissances réalisé par Bullard et al. en 2011. Dans son mémoire de thèse, De Noirfontaine (2000) présente un schéma décrivant de manière claire et concise les aspects abordés dans ces deux derniers paragraphes (voir Fig.35).

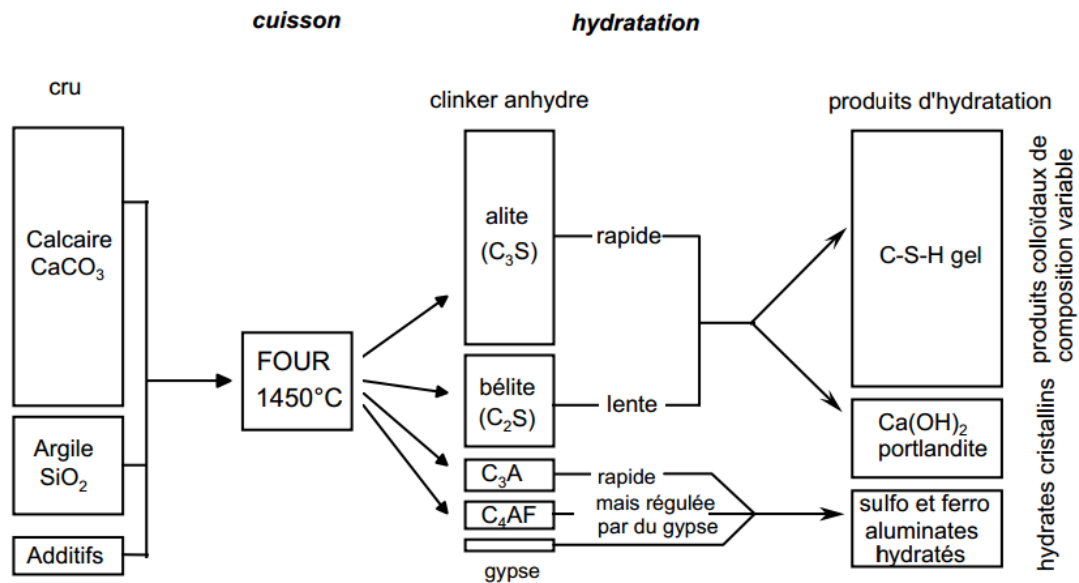


FIGURE 35 - SCHEMA BILAN DU CIMENT (SOURCE : DE NOIRFONTAINE, 2000).

Chaque addition de liant hydraulique, telle que la fumée de silice ou les cendres pouzzolaniques, possède sa propre cinétique et ses propres conditions chimiques d'hydratation à nécessairement prendre en compte, pour toute personne s'intéressant de manière plus approfondie aux processus d'obtention de la matrice solide définitive.

### iii. SOLUTION PORALE

En fin de réaction d'hydratation, l'eau initialement introduite se présente sous deux formes : l'eau liée chimiquement, ayant participé à la réaction d'hydratation et l'eau libre présente dans le milieu poreux qui se constitue au cours de la réaction d'hydratation. L'eau libre dans le réseau poreux est nommée *solution porale* ou *solution interstitielle*. Les composantes de cette solution sont caractéristiques de la formulation de matériau considéré, à savoir du type de ciment utilisé, de la proportion d'eau introduite et, dans une moindre mesure, du sable et des granulats ajoutés. Cette dernière s'avère principalement concentrée en espèces alcalines, le sodium et le potassium, issus du ciment (voir Table 3) et facilement solubles dans l'eau, et faiblement concentrée en ions calcium et sulfate également issus du ciment mais d'espèces solides peu solubles dans l'eau (Schmidt et Rostasy, 1993).

Caractérisation chimique (%)	
Insolubles	0,23
SiO <sub>2</sub>	22,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,84
CaO	67,41
MgO	0,81
SO <sub>3</sub>	2,23
K <sub>2</sub> O	0,23
Na <sub>2</sub> O	0,14
S <sup>-</sup>	< 0,01
Cl <sup>-</sup>	0,01
CO <sub>2</sub>	1,22
CaO libre	0,47
Alcalins actifs	0,28

TABLE 3- COMPOSITION CHIMIQUE D'UN CIMENT PORTLAND (CEM-I, LAFARGE - SOURCE : FRIZON, 2003).

La cinétique de la réaction d'hydratation se basant sur des échanges de matière entre la phase solide et la phase liquide, que l'on représente *via* des équilibres de solubilité, et pouvant s'étendre sur plusieurs mois, induit des évolutions dans la composition de la solution porale jusqu'à son terme (voir Shehata et al., 1999). La connaissance de la composition de la solution interstitielle constitue un indicateur quant à la durabilité d'une structure à base de béton ou de mortier, dans ses conditions de vie, vis-à-vis de phénomènes d'expansion, de fissuration ou de dégradation d'ordre chimique (voir par exemple les travaux Kawamura et Takemoto en 1988 ou de Rivard et al. en 2007 ou encore de Leemann et Lothenbach en 2008).

Dans notre cas, le passage d'un courant électrique au travers d'un matériau poreux, en considérant que la matrice solide du matériau cimentaire est un isolant, se fait intégralement *via* le réseau poreux saturé par une phase liquide. Cette dernière n'est à même de conduire le courant électrique que si elle présente une concentration en espèces ioniques suffisante. Comme démontré au paragraphe IV.B.iv, la connaissance ou la définition de la composition de la solution interstitielle s'avère indispensable dans la détermination d'un facteur de formation et donc, *a posteriori*, d'un coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique donnée.

## C. MATERIAUX D'INTERET

Dans ce travail de thèse, sept formulations différentes de matériaux cimentaires nous ont intéressés. On les répartit en quatre catégories distinctes selon les essais menés et les interprétations que l'on en retire. On considère que ces matériaux sont à la fois représentatifs d'une grande partie de la diversité de matériaux cimentaires (pâte, mortier, béton), mais également représentatifs de la diversité des matériaux employés dans la gestion et le confinement des déchets radioactifs, tels qu'ils nous intéressent.

## i. BETONS ANDRA

Dans un premier temps, nous considérons des bétons fournis par l'Agence nationale de gestion des déchets radioactifs. Il s'agit de deux formulations de béton sensiblement identiques, ne différant que dans l'ajout d'un liant hydraulique supplémentaire, de granulométrie spécifique, dans la deuxième formulation. Ils sont nommés respectivement *Béton n°1* et *Béton n°2*. Leurs compositions sont données dans le tableau ci-dessous.

	Béton n°1	Béton n°2
CEM-V Lumbres	400 kg	400 kg
Eau	155 L	155 L
Sable	892 kg	879 kg
Granulats fin 6/10 mm	306 kg	302 kg
Granulats 10/14 mm	587 kg	579 kg
Superplastifiant Glenium 27	1,9% de masse de ciment	2,9% de masse de ciment
Liant hydraulique additionnel : Spinor®	-	30 kg
Ratio E/C	0,39	0,39

TABLE 4 – BETONS ANDRA - COMPOSITION POUR 1 M<sup>3</sup>.

Après fabrication, les carottes de chaque béton ont été conservées en immersion dans une eau saturée en chaux pour une durée minimale de 28 jours. Elles ont ensuite été placées dans des sacs étanches en contact avec une éponge imbibée. Les carottes sont définitivement sorties de leur emballage environ 18 mois après leur fabrication.

Leurs caractéristiques physiques, en termes de masse volumique apparente et de porosité accessible à l'eau, sont obtenues en suivant le protocole défini dans la norme française de référence NF P18-459 (2010), elle-même détaillée au paragraphe IV.D.ii. La température de séchage employée est d'environ 45°C, contrairement aux 105°C préconisés, afin d'éviter toute modification de la microstructure (voir Gallé, 2001). Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Béton n°1	Béton n°2
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	2246 ± 14	2289 ± 5
Porosité à l'eau	11,2 ± 0,7 %	8,6 ± 0,1 %

TABLE 5 – BETONS ANDRA - MASSE VOLUMIQUE APARENTE ET POROSITE A L'EAU.

Ces deux formulations servent aux premiers tests avec la technique de migration sous champ électrique constant, telle que définie en partie IV.B.iv. Une comparaison a aussi été effectuée avec la technique de spectroscopie d'impédance. Les résultats des mesures menées sur ces matériaux font l'objet du chapitre VI de ce document.



## ii. MORTIER CEA

Dans un second temps, nous nous intéressons à un mortier formulé et fabriqué par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, au début des années 2000. La composition de ce mortier, que l'on nomme *Mortier CEA*, en termes de ciment, sable, adjuvants et eau, est donnée dans le tableau ci-dessous :

	Mortier CEA
CEM-V/A 32,5	650 kg
Eau	270 L
Sable silicieux sec 0/4 RL	1325 kg
Fluidifiant Pozzolith 400 N	8,6 L
Retardateur 100XR	0,8 L
Ratio E/C	0,42

TABLE 6 – MORTIER CEA - COMPOSITION POUR 1 M<sup>3</sup>.

Le but originel d'un tel mortier est de constituer une matrice dite d'immobilisation des déchets dans leur volume de stockage que constitue le colis. Ce dernier est coulé en une fois, tout en plaçant de manière centrale les déchets à immobiliser dans le colis.

Dans notre cas, après fabrication, les carottes de chaque béton ont été conservées immergées dans une eau saturée en chaux pour une durée minimale de 28 jours. Elles viennent ensuite être placées dans des sacs étanches en contact avec une éponge imbibée. Les carottes sont définitivement sorties de leur emballage environ 7 ans après leur fabrication.

La masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau ont été obtenues sur trois échantillons de ce mortier, toujours en suivant la norme française associée à de telles détermination, de référence NF P18-459 (2010), à une température de séchage acceptable. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Mortier CEA
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	2097 ± 28
Porosité à l'eau	18,5 ± 2,3 %

TABLE 7 – MORTIER CEA - MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITE A L'EAU.

La distribution de la taille des pores de ce matériau a été déterminée à l'aide de la technique de porosimétrie par intrusion de mercure. Un détail, aussi bien expérimental que théorique de cette technique, est donné à de nombreuses reprises dans la littérature scientifique. On pourra citer, à titre d'exemples, le travail de Gallé (2001), qui en fait une utilisation extensive pour deux formulations de matériaux cimentaires, ou encore le travail de Abell et al. (1999).

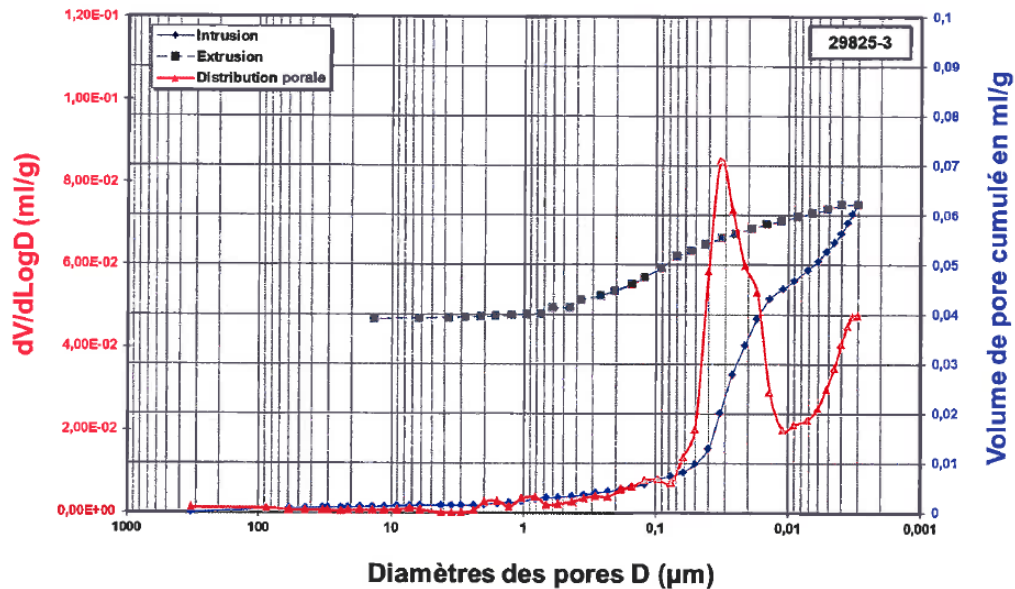


FIGURE 36 – MORTIER CEA - DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES OBTENUE PAR POROSIMETRIE MERCURE.

Il apparaît sur la distribution de la taille de pores de ce mortier (Fig.36) que ce dernier possède deux modes principaux. Le premier, étant le majoritaire, se situe entre 30 et 40 nm, tandis que le second est en limite de gamme de la technique de mesure, à savoir autour de 3 nm.

Le coefficient de diffusion effectif de ce matériau a été déterminé à l'aide des trois techniques principales définies dans ce travail de thèse. Trois échantillons ont subi le test classique de diffusion naturelle à l'eau tritiée, tandis qu'un total de neuf échantillons ont été testés, dans diverses conditions, à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant. Ces dernières mesures ont été complétées à l'aide de mesures en spectroscopie d'impédance. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le chapitre VI de ce document.

### iii. BETONS DE CEM-I ET DE CEM-V

Ensuite, deux formulations additionnelles de béton ont été sélectionnées. Ces deux bétons font l'objet d'une préparation, de caractérisations et d'une détermination de coefficient de diffusion effectif dans diverses conditions de saturation, à l'aide de la spectroscopie d'impédance, dans le travail de thèse de Mercado (2012). Les informations et résultats principaux sont retranscrits dans la suite de ce paragraphe. Tout d'abord, la composition de ces deux bétons est donnée dans le tableau ci-dessous :

	Béton de CEM-I	Béton de CEM-V
CEM-I 52,5 PM ES CP2 (Lafarge)	400 kg	-
CEM-V/A 42,5 PM ES CP1 (Calcia)	-	430 kg
Sable 0/4 mm	858 kg	800 kg
Gravier 5/12,5 mm	945 kg	984 kg
Eau	171,0 L	176,5 L
Superplastifiant Glenium 27 ( $\approx$ 2,5 % de la masse de ciment)	10,00 L	10,35 L
Ratio E/C	0,43	0,41

TABLE 8 – BETONS CEM-I ET CEM-V - COMPOSITION POUR 1 M<sup>3</sup> (SOURCE : MERCADO, 2012).

Les échantillons utilisés dans la suite de ce travail (chapitre VII) sont issus de carottes fabriquées en même temps et dans les mêmes conditions que celles présentées par Mercado et al. (2012). Après fabrication, les carottes de chaque béton ont été conservées dans une salle humide régulée à 20°C, possédant une hygrométrie élevée (> 95%) et ce pour une période de cure d'environ deux ans. Les carottes sont définitivement sorties de leur ambiance humide pour découpe et mesure en migration sous champ électrique constant à la fin de cette période de cure.

La masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau ont été obtenues sur trois échantillons de chaque formulation de béton, en suivant la norme française associée, de référence NF P18-459 (2010). A nouveau, un soin particulier est pris quant à la température de séchage afin d'éviter toute modification du réseau poreux lors de cette étapes. Les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Béton de CEM-I	Béton de CEM-V
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	2330	2285
Porosité à l'eau	13,0 %	14,0 %

TABLE 9 – BETONS CEM-I ET CEM-V - MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITE A L'EAU (SOURCE : MERCADO, 2012).

La distribution de la taille des pores de ce matériau a aussi été déterminée à l'aide de la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.

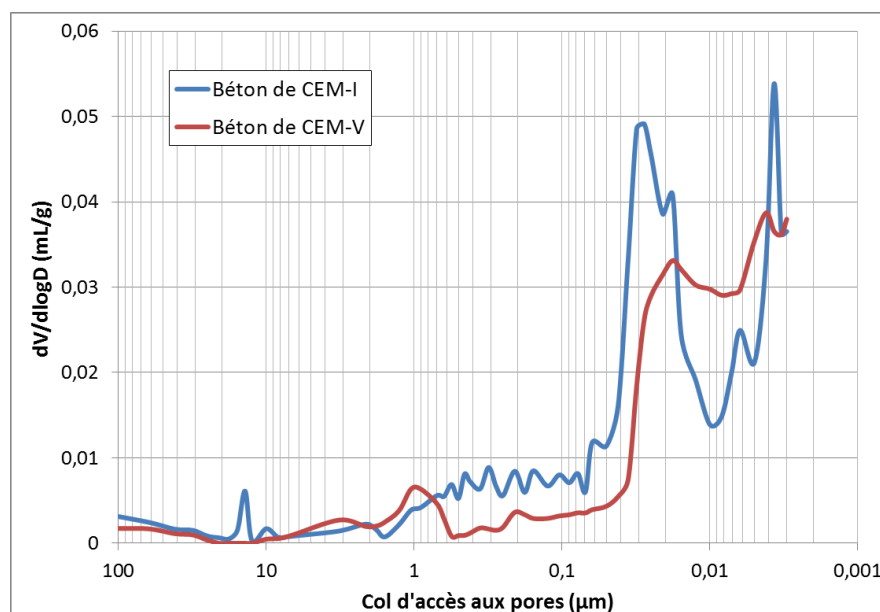


FIGURE 37 – BETONS CEM-I ET CEM-V - DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES OBTENUE PAR POROSIMETRIE MERCURE (SOURCE : MERCADO, 2012).

Comme le montre la figure 37 ci-dessus, le béton de CEM-I présente deux modes de pores relativement distincts et centrés sur 50 nm et 5 nm, tandis que le béton de CEM-V possède une distribution plus homogène englobant des pores d'une taille allant de 40 nm à 3 nm (limite basse de mesure par intrusion de porosimétrie mercure).

Du fait de leurs conditions de conservation, l'épreuve d'extraction de la solution porale, sur les deux types de bétons qui nous intéressent ici, a permis de définir une solution alcaline spécifique pour chacun. L'extraction de la solution porale d'un matériau cimentaire se fait à l'aide d'une presse exerçant sur le matériau, préalablement et grossièrement broyé, pouvant atteindre une pression de l'ordre de 1 GPa. À l'aide d'un moule spécifiquement conçu, un volume de quelques millilitres de solution porale est recueilli en sortie. L'ensemble du montage utilisé ainsi que son efficacité sont amplement décrits dans le travail de Cyr et al. (2008). La composition chimique de la solution recueillie est analysée à l'aide d'une chromatographie ionique et la concentration en ion hydroxyde déterminée par mesure de pH. Les concentrations de toutes les espèces chimiques trouvées, pour chacune des formulations de béton, sont données dans le tableau ci-après.

	Concentrations (mol.m <sup>-3</sup> )					
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HO <sup>-</sup> (pH)	HO <sup>-</sup> (ajustée)
Béton de CEM-I	31,5	122,8	3,3	1,7	142,9	157,5
Béton de CEM-V	70,7	173,9	1,0	8,0	206,7	230,6

TABLE 10 – BETONS CEM-I ET CEM-V - COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SOLUTION PORALE (SOURCE : MERCADO, 2012).

Il apparaît clairement que les espèces ioniques sodium et potassium sont très majoritaires dans la composition de la solution porale des bétons de CEM-I et de CEM-V. Cela confirme les résultats expérimentaux présentés dans la littérature et avancés dans la partie V.B.iii. Les faibles concentrations en ions sulfate et ions calcium permettent, pour la suite de ce travail, de s'affranchir

de leur présence et de considérer une composition simplifiée pour chaque solution porale (Table 11), où la concentration en ions hydroxyde est ajustée de façon à respecter l'électroneutralité.

	Concentrations (mol.m <sup>-3</sup> )		
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>
Béton de CEM-I	31,5	122,8	154,3
Béton de CEM-V	70,7	173,9	244,6

TABLE 11 - COMPOSITION CHIMIQUE SIMPLIFIEE DES SOLUTIONS PORALES (SOURCE : MERCADO, 2012).

Le facteur de formation de chacune de ces formulations a été déterminé, pour différentes conditions de saturation, à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant puis validé par une mesure en spectroscopie d'impédance. Une comparaison avec les valeurs de facteurs de forme initialement présentées par Mercado et al. (2012) tiendra lieu de validation ou, le cas échéant, d'invalidation du travail réalisé sur ces deux matériaux. L'ensemble des résultats est présenté au chapitre VII de ce document.

#### iv. PATE DE CIMENT DE CEM-V

Le matériau suivant est une pâte de ciment de CEM-V. Il s'agit aussi d'un matériau amplement étudié, dans son travail de thèse, par Mercado (2012). La formulation de ce matériau, pur mélange d'eau et de ciment, est faite de façon à ce que le ratio eau sur ciment (E/C) soit identique au béton de CEM-V présenté dans la partie précédente (V.C.iii). Le mélange se fait donc à hauteur de 100 litres d'eau pour 244 kilogrammes de ciment CEM-V, par mètre cube de matériau à fabriquer.

Les caractéristiques physiques de cette pâte, en termes de masse volumique apparente et de porosité accessible à l'eau, ont été déterminées dans les mêmes conditions que tous les autres matériaux présentés jusqu'à présent. Les valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

	Pâte de ciment de CEM-V
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	1594
Porosité à l'eau	31,0 %

TABLE 12 – PATE DE CIMENT DE CEM-V - MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITE A L'EAU (SOURCE : MERCADO, 2012).

Les carottes de pâte de ciment ont été fabriquées en même temps et dans les mêmes conditions que les bétons de CEM-I et de CEM-V, présentés dans la partie précédente. De même, après fabrication, ces dernières ont été conservées en chambre humide pour une durée minimale de deux ans, jusqu'à leur découpe pour mesure en migration. Du fait de sa formulation, on considère que la pâte de ciment de CEM-V possède initialement la même solution porale que le béton de CEM-V.

La distribution de taille de pores, obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure, est donnée dans la figure 38, ci-après.

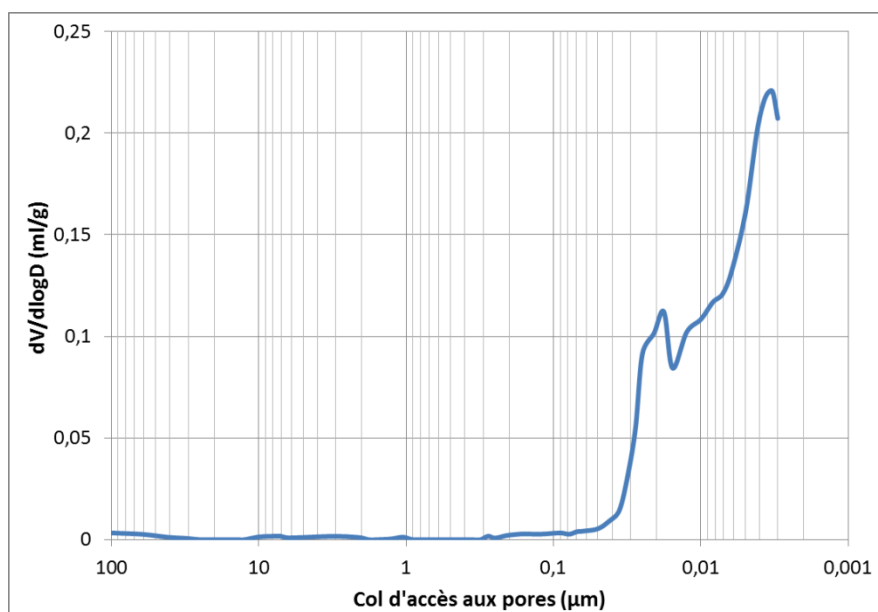


FIGURE 38 – PÂTE DE CIMENT DE CEM-V - DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES OBTENUE PAR POROSIMÉTRIE MERCURE (SOURCE : MERCADO, 2012).

Comme déjà montré notamment par Vu et al. (2009) ou Boher et al. (2012), une pâte de ciment présente généralement une taille de pores majoritaire de l'ordre de quelques nanomètres, pour une porosité accessible à l'eau relativement élevée. Le coefficient de diffusion effectif de la pâte est déterminé à l'aide des méthodes de diffusion naturelle à l'eau tritiée et de migration sous champ électrique constant. Les valeurs obtenues sont comparées à la valeur obtenue en spectroscopie d'impédance par Mercado (2012). L'ensemble des résultats et leurs conditions de détermination sont donnés dans le chapitre VII de ce document.

## V. BETON DE HAUT CONFINEMENT

Enfin, le dernier type de matériau considéré dans cette thèse est un béton présentant des propriétés de confinement élevées. Ce dernier a été carotté directement sur l'enveloppe externe d'un colis de déchets, colis de type dit *coque C1*. Le LCD a en sa possession uniquement trois échantillons de cette formulation de matériau. Les accords de confidentialité liant le CEA avec l'Andra ne nous permettent pas de divulguer la formulation de ce béton dans le présent document.

Les trois échantillons de ce béton ont été dans un premier testés à l'aide de la technique de diffusion naturelle à l'eau tritiée. En fin d'essai, ces derniers ont été séchés dans une étuve dont la température n'excède pas les 45°C. De cette étape de séchage, conformément à la norme française NF P18-459 (2010), les valeurs de masse volumique apparente du matériau ainsi que de porosité accessible à l'eau sont calculées (voir Table 13).

	Béton de haut confinement
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	2441 ± 21
Porosité à l'eau	7,5 ± 1,2 %

TABLE 13 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITÉ A L'EAU.

Dans un dernier temps, les trois échantillons sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant. On en déduit un coefficient de diffusion effectif pour la formulation de béton à comparer avec l'interprétation faite des essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée. Les résultats sont présentés au chapitre VI de ce document.

## D. PREPARATION DES EPROUVETTES

### i. MOULAGE ET DECOUPE

Les échantillons des diverses formulations de matériaux présentés au paragraphe précédent sont majoritairement issus de carottes dites *moulées*. Pour chaque carotte, tous les composants (ciment, eau, sable, granulats et adjuvants) sont malaxés de façon à obtenir un mélange homogène puis ce dernier est versé dans un moule de forme cylindrique. De manière usuelle, un tel moule confère à la carotte de béton les dimensions suivantes : un diamètre moyen de 11 cm et une hauteur approximative de 22 cm (Fig.39).

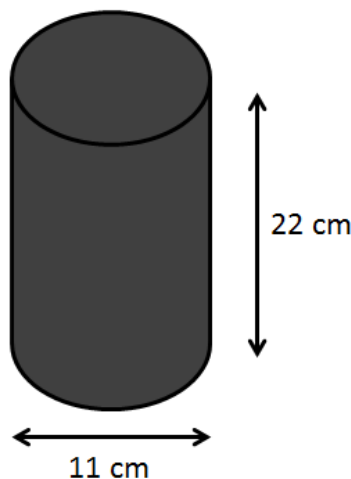


FIGURE 39 - CAROTTE MOULEE DE MATERIAU CIMENTAIRE.

Ce format de carotte initiale a été utilisé pour les deux formulations de béton de l'Andra (*Béton n°1* et *Béton n°2*), pour la formulation du *Mortier CEA* ainsi que pour les *Bétons de CEM-I* et de *CEM-V*.

De manière usuelle, la découpe des échantillons depuis une telle carotte se fait ainsi : l'épaisseur de chaque échantillon à débiter est définie au préalable, en fonction des contraintes de mesure que l'on souhaite réaliser. De manière générique, la taille des plus gros granulats (sable ou gravier) impose l'épaisseur minimale requise d'un échantillon pour l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée, comme énoncé dans la partie III.B.i. Les extrémités de chaque carotte, à raison de 5 cm de part et d'autre, sont débitées et considérées comme inutilisables, afin d'éviter tout impact sur les résultats du phénomène de ségrégation lors du mélange et de la mise en place dans le moule cylindrique. Seule la partie centrale, d'une longueur restante environ égale à 12 cm, est considérée comme viable pour les mesures. La découpe se fait généralement à l'aide d'une scie à fil.

La *pâte de ciment de CEM-V* et le *béton de haut confinement* possèdent initialement des dimensions particulières. La première est moulée sous la forme d'un parallélépipède de longueur égale à 16 cm et de côtés égaux à 4 cm. Afin de se baser sur les mêmes critères de symétrie pour les phénomènes de transfert de matière, cette dernière vient ensuite être carottée, sous eau, sous la forme d'un cylindre de diamètre égal à 2,8 cm environ. De façon analogue aux premières formulations de matériaux d'intérêt, la découpe se fait à la scie à fil, selon des épaisseurs d'échantillons à définir.

Le béton de haut confinement provient d'une enveloppe externe de colis de déchets radioactifs. Les échantillons utilisés dans ce travail sont issus d'un élément carotté directement sur l'enveloppe. La technique de carottage utilisée dans cas impose un diamètre des échantillons légèrement inférieur à 11 cm. Trois épaisseurs distinctes ont été choisies pour la découpe.

## ii. PROTOCOLE DE SATURATION

Les deux techniques de détermination détaillées dans le chapitre précédent possèdent une condition commune nécessaire et suffisante quant à leur réalisation. Les échantillons à tester doivent être préalablement et totalement saturés à l'aide d'une solution alcaline de composition définie. Originellement, la cinétique de saturation d'un capillaire droit, ou d'un ensemble de capillaires droits, a été décrite dans le travail de Washburn (1921). La large gamme de tailles de pores contenues dans un matériau cimentaire et leur non-parallélisme évident, une fois dans la matrice solide, nous poussent à utiliser un protocole expérimental normé. Dans le milieu du génie civil, la saturation des matériaux cimentaires repose sur le protocole défini par la norme française de référence NF P18-459 (2010), portant le nom de « Essai de porosité et de masse volumique ». Cette norme correspond à une actualisation du protocole AFPC-AFREM, datant de 1997 et portant le même nom.

Le protocole menant à une saturation du matériau est défini en deux étapes :

1. Dans un premier temps, l'échantillon à saturer est placé dans une enceinte hermétiquement fermée. L'enceinte est soumise à un vide partiel, à l'aide d'une pompe à vide, d'une pression maximale de 25 mbar, soit la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C, pour une durée minimale de quatre heures.
2. Ensuite, la solution désignée pour saturer notre échantillon est insérée dans l'enceinte sans y rompre le vide partiel préalablement établi. L'échantillon doit être totalement immergé dans le liquide. L'ensemble est maintenu sous vide à la pression de 25 mbar, pour une durée complémentaire à définir.

Dans le cadre de la norme française associée à ce protocole (NF P18-459, 2010), la durée complémentaire de maintien sous vide de l'enceinte contenant l'échantillon et après insertion de la solution, est de quarante-quatre heures. L'épreuve de saturation d'un échantillon de matériau cimentaire ainsi définie n'excède pas deux jours. La version antérieure (AFPC-AFREM, 1997) préconise une seconde étape n'excédant pas vingt heures de mise en contact avec la solution d'imbibition. L'épreuve de saturation ainsi définie a une durée totale d'une journée.



Comme annoncé dans l'introduction générale de ce travail, les matrices cimentaires ayant un rôle de confinement des déchets radioactifs, en phase liquide, ont connu d'importantes améliorations au cours de la dernière décennie, aussi bien d'un point de vue de la réduction des cols d'accès aux pores, que de la réduction de la porosité accessible au liquide. De ce fait, il est nécessaire de tester la validité et, le cas échéant, d'étendre le protocole de saturation défini de manière normative. Pour cela, une formulation unique de béton de haute performance, disponible au LECD, a été testée pour divers temps de saturation. Les échantillons utilisés ont été découpés à une épaisseur d'environ 3 cm. Le protocole suivi est ainsi décrit :

- Sept durées de saturation différentes sont choisies, à savoir 1 jour, 2 jours, 4 jours, 1 semaine, 2 semaines, 1 mois et 2 mois.
- Pour chaque échéance de saturation, *a minima*, trois échantillons sont testés.
- En préalable, tous les échantillons sont séchés dans une étuve, à une température n'excédant pas les 45°C, afin d'éviter toute modification irréversible de la microstructure, comme démontré par Gallé (2001). On considère que les échantillons sont secs lorsque deux mesures de masse successives, séparées par une durée minimale de 24 heures, présentent une différence relative inférieure à 0,05% (NF P18-459, 2010).
- La première étape, consistant à placer les échantillons seuls dans une enceinte scellée et soumise à vide partiel de pression maximale égale à 25 mbar pour une durée de quatre heures, est conservée.
- La seconde étape, après insertion de la solution d'imbibition sans rupture du vide préalablement établi, est d'une durée complémentaire afin d'atteindre l'échéance fixée pour le lot d'échantillon qui nous intéresse, à savoir vingt heures pour une saturation devant durer 1 jour, quarante-quatre heures pour une épreuve de 2 jours, ...
- Les résultats sont calculés en termes de porosité atteinte. Cette dernière se calcule de la façon suivante (NF P18-459, 2010) :

$$p(\%) = \frac{m_{éch} - m_{sec}}{\rho_{eau, \theta} \cdot V_{app}} \quad (V.1)$$

où :

$m_{éch}$  = masse de l'échantillon à l'échéance de saturation (kg),

$m_{sec}$  = masse sèche de l'échantillon (kg),

$\rho_{eau, \theta}$  = masse volumique de l'eau à la température de mesure ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$V_{app}$  = volume apparent de l'échantillon, défini comme son volume géométrique ( $\text{m}^3$ ).

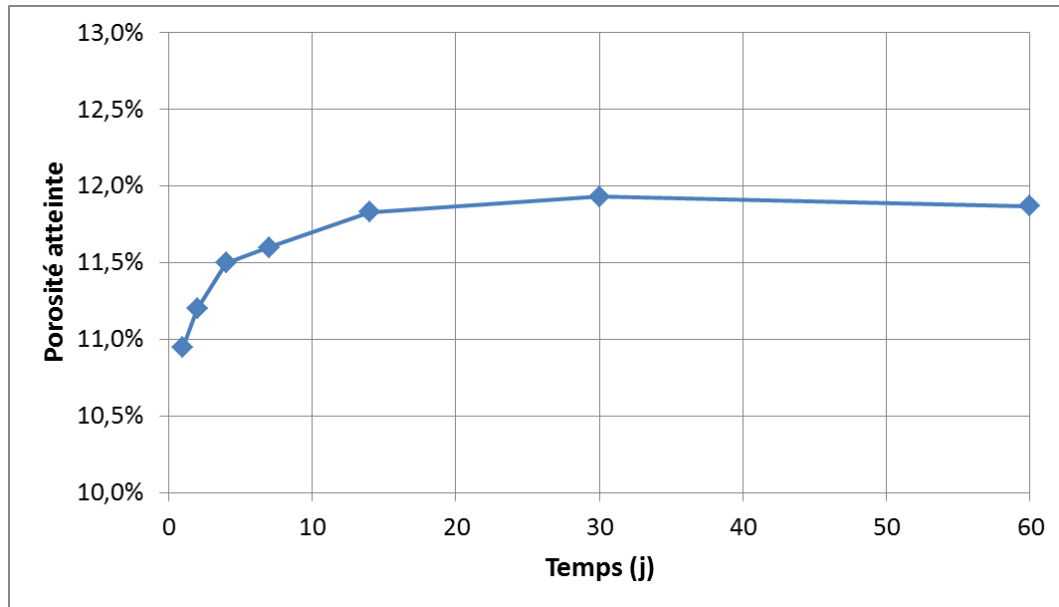


FIGURE 40 - POROSITE ATTEINTE EN FONCTION DU TEMPS DE MISE EN SATURATION.

Les résultats présentés dans la figure 40, ci-dessus, sont moyennés à chaque échéance de temps, sur les valeurs de porosité calculées pour chaque échantillon. Un même échantillon ne sert qu'une seule et unique fois. On remarque sur ce tracé qu'une saturation d'une durée minimale de deux semaines est nécessaire afin d'atteindre une porosité maximale et constante dans le temps.

Ce résultat, obtenu sur une formulation de béton hautes performances, représentatif des matériaux cimentaires considérés dans le paragraphe IV.C, sera appliqué autant de fois que nécessaire dans la suite de ce travail. Un soin particulier sera pris afin de préciser dans quelles conditions de saturation tous les résultats présentés aux chapitres VI et VII de ce document ont été obtenus.

Le protocole de saturation est donc défini en deux étapes. La première étape, de mise sous vide de l'échantillon seul dans l'enceinte hermétiquement fermée pour une durée de quatre heures, permet une augmentation significative de la cinétique de saturation du réseau poreux. Une comparaison a été réalisée sur la même formulation de béton entre le protocole choisi, reposant sur les deux étapes distinctes, et une méthode de saturation consistant à placer sous vide l'échantillon et la solution de saturation immédiatement pour trois échantillons additionnels. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (Fig. 41) :

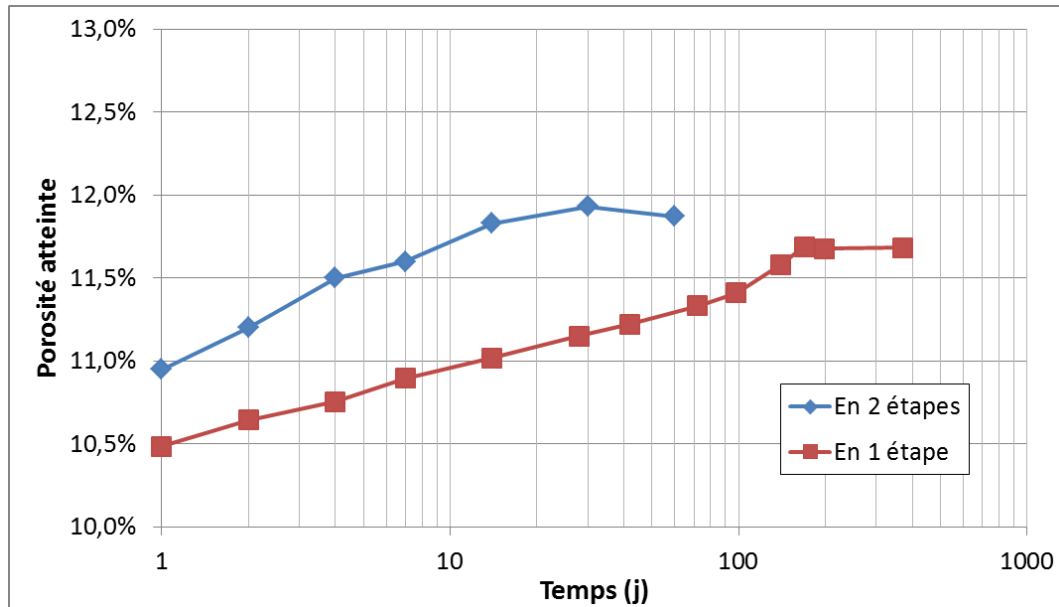


FIGURE 41 - POROSITE ATTEINTE EN FONCTION DU TEMPS POUR DEUX PROTOCOLES DE MISE EN SATURATION.

Les résultats obtenus sur trois échantillons pour la même formulation de béton de haute performance pour une épreuve de saturation d'une durée de 371 jours montrent (voir Fig.41) que l'étape préalable de mise sous vide permet une saturation plus efficace, i.e. permettant d'atteindre une porosité maximale plus élevée et ce pour un temps d'imbibition plus court (l'axe des temps sur la figure ci-dessus suit une échelle logarithmique).



# **Chapitre VI.**

## **IMPACT DE LA CONSERVATION ET DES PARAMETRES METROLOGIQUES**

## A. INTRODUCTION

Le but de ce travail de thèse est de développer une technique permettant de déterminer la grandeur *coefficient de diffusion effectif* d'un matériau cimentaire totalement saturé dans un intervalle de temps réduit en comparaison de la technique officiellement reconnue reposant sur le transfert naturel d'une espèce chimique traçante au travers de cette même matrice.

Le chapitre qui suit se construit en deux temps. Tout d'abord, l'impact, à plus ou moins long terme, des moyens de conservation sur la détermination du coefficient de diffusion effectif d'un matériau cimentaire est étudié à l'aide de trois formulations de matériaux cimentaires préalablement présentés au chapitre précédent. Les matériaux cimentaires possèdent une cinétique de formation, au travers de leur réaction chimique principale, l'hydratation, qui s'étale sur plusieurs mois et dont la durée peut être amplement modifiée par l'adjonction de substances externes (adjuvants d'origine chimique, liants hydrauliques d'origine naturels,...). La réaction d'hydratation est consommatrice d'eau, il est donc indispensable de placer le mélange dans des conditions d'hygrométrie élevée sur toute cette durée, afin, à terme, de réaliser une détermination du coefficient de diffusion effectif représentative d'un matériau unique.

Ensuite, l'influence des paramètres métrologiques de l'essai de migration sous champ électrique est inspectée sur la base de deux séries de tests. Pour des matériaux d'essai dont l'historique, depuis leur fabrication jusqu'à leur utilisation pour les tests en migration, est totalement maîtrisée, l'impact des deux paramètres métrologiques principaux liés au protocole défini au chapitre IV, à savoir la composition (et *a fortiori* la force ionique) de la solution alcaline servant à la saturation des corps d'épreuve ainsi que l'amplitude du champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon, est évalué.

## B. BETONS ANDRA

### i. HISTORIQUE ET EXTRACTION DE LA SOLUTION PORALE

Les premiers tests réalisés concernent les bétons n°1 et n°2. Ces deux bétons, à base de ciment de CEM-V (cf. chapitre précédent), ont été formulés et fabriqués par l'Andra. Après moulage, les carottes de béton ont été conservées sous eau saturée en chaux pour une durée minimale de 28 jours. Elles ont ensuite été placées dans des sacs scellés, présumés étanches, en contact avec une éponge humide. L'ensemble a été conservé en l'état dans un local soumis aux variations d'hygrométrie et de température pour une durée environ égale à 18 mois.

Au bout de cette période de stockage, les carottes sont sorties de leur emballage afin de découper les échantillons nécessaires aux divers tests. Par formulation de béton, six échantillons d'une épaisseur environ égale à 3 cm sont débités. Trois échantillons servent à la détermination de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente, comme données au chapitre V, les trois autres étant utilisés pour la détermination du coefficient de diffusion effectif de la formulation. D'une deuxième carotte de chaque formulation, on retire environ 500 grammes de matière, que l'on

broie grossièrement (morceaux centimétriques), pour réaliser l'épreuve d'extraction de solution porale. Cette dernière se fait par écrasement du matériau sous une presse pouvant atteindre une pression environ égale à 1 GPa (voir Cyr et al., 2008).

Dans un cas idéal de conditionnement du matériau après fabrication, comme cela fut le cas pour les bétons de CEM-I et de CEM-V présentés au chapitre V, quelques millilitres de solution porale sont extraits et récupérés en sortie de presse. Cette solution doit être ensuite analysée, à l'aide d'une chromatographie ionique par exemple, afin d'en déterminer la composition. Dans le cas des bétons n°1 et n°2, aucune solution n'a pu être extraite. Les conditions de conservation en sac étanche, pour la durée précisée, ne s'avèrent pas satisfaisantes quant à l'obtention d'une teneur en eau suffisante de la matrice de béton pour en extraire une solution porale caractéristique de la formulation.

De ce fait, afin de respecter les étapes de réalisation du protocole de migration sous champ électrique constant, il a été décidé de procéder à la préparation des échantillons suivante. Dans un premier temps, les trois échantillons de chaque formulation sont séchés dans une étuve à une température n'excédant pas les 45°C. On considère que les échantillons sont secs lorsque deux mesures de masse successives présentent une variation relative inférieure ou égale à 0,05%. Dans un second temps, les échantillons sont saturés selon la méthode en deux étapes définie au paragraphe V.D.ii pour une durée de deux semaines. Il est décidé d'utiliser comme solution de saturation de nos deux formulations de béton, la solution simplifiée et définie depuis la solution extraite sur le béton de CEM-V, donnée dans la Table 11, rappelée ci-dessous :

	Concentrations (mol.m <sup>-3</sup> )		
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>
Solution de saturation	70,7	173,9	244,6

TABLE 14 - SOLUTION DE SATURATION BETONS N°1 ET N°2.

Le ciment de CEM-V utilisé pour les bétons n°1 et n°2 étant le même que celui utilisé pour le béton d'origine, une telle solution de saturation est escomptée comme suffisamment proche de la solution originelle des matériaux ici testés.

## ii. ESSAIS EN MIGRATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONSTANT

Les essais selon la méthode de migration sous champ électrique constant, en accord avec le protocole défini au paragraphe IV.B.iv, sont réalisés en suivant la démarche suivante.

Après saturation des échantillons, ces derniers sont placés dans les cellules de migration que l'on remplit avec la même solution, présentée en table 14. Chaque échantillon est testé trois fois. Chaque test est d'une durée n'excédant pas une heure. Chaque test est séparé par une période dite de repos d'une durée minimale de trois heures.

Les calculs d'incertitude, selon les équations (IV.27) et (IV.28), ont été réalisés pour chaque test de chaque échantillon. Pour exemple, un échantillon du béton n°2 présente les résultats suivants sur les trois tests réalisés, en termes de tension, de courant, de facteur de formation, de coefficient de diffusion effectif et des incertitudes associées à chacune de ses grandeurs :

	TEST n°1	TEST n°2	TEST n°3
$\Delta U$ (V)	$12,2 \pm 0,2$	$12,8 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,1$
I (mA)	$4,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
$F_F$	$5470 \pm 446$	$5123 \pm 264$	$5129 \pm 284$
$D_{e,HTO}$ (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>13</sup>	$4,5 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$
Ratio $\Delta D_{e,HTO}/D_{e,HTO}$	10%	7%	8%

TABLE 15 - GRANDEURS MESUREES EN MIGRATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONSTANT ET DETERMINEES AVEC LEURS INCERTITUDES ASSOCIEES POUR UN ECHANTILLON DE BETON N°2.

De façon générale, l'incertitude associée à une valeur de coefficient de diffusion effectif, pour un test donné réalisé sur un échantillon donné, est inférieure ou égale à 10% de cette valeur.

De ce fait, il est clair que l'incertitude à associer au coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée d'un matériau cimentaire, lorsque déterminé à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, doit correspondre à la variabilité propre du matériau. En effet, trois échantillons différents d'une même formulation de béton, voire d'une même carotte, donnent trois coefficients de diffusion effectifs différents. Le coefficient de diffusion effectif d'une formulation, dans ce travail, est donc toujours présenté sous la forme d'une valeur moyenne sur l'ensemble des tests réalisés pour tous les échantillons de la formulation, affublée d'une incertitude correspondant à deux fois l'écart type sur cette valeur moyenne.

Les résultats, en termes de facteur de formation et de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, sont donnés (Table 16), pour chaque formulation de béton, comme étant la moyenne sur l'ensemble des tests (trois tests par échantillon, trois échantillons par formulation, soit neuf valeurs calculées) avec une incertitude étant égale à deux fois l'écart type sur cette valeur moyenne.

Migration sous champ électrique constant	Béton n°1	Béton n°2
Facteur de formation	$4979 \pm 348$	$6111 \pm 651$
$D_{e,HTO} \times 10^{13}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$4,7 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,9$

TABLE 16 – BETONS ANDRA - FACTEUR DE FORMATION ET COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN MIGRATION.

Il apparaît alors que le béton n°2, du fait de sa porosité accessible à l'eau inférieure (environ 3 points), présente un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée inférieur à celui obtenu sur le béton n°1, bien que restant compris dans l'incertitude de mesure associée.

### iii. ESSAIS EN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Dans un second temps, des tests avec la technique de spectroscopie d'impédance sont réalisés. Chaque échantillon de chaque formulation de béton considérée est testé trois fois, chaque test n'excédant pas quelques minutes et étant séparé du suivant par une période de repos de deux jours.



A nouveau, les résultats, en termes de facteur de formation et de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, sont donnés, pour chaque formulation de béton, sous la forme d'une valeur moyenne sur tous les tests réalisés associée à une incertitude correspondant à deux fois l'écart type sur cette valeur (voir Table 17).

Spectroscopie d'impédance	Béton n°1	Béton n°2
Facteur de formation	3703 ± 281	4704 ± 557
$D_{e,HTO} \times 10^{13} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	6,3 ± 0,5	5,0 ± 0,6

TABLE 17 – BETONS ANDRA - FACTEUR DE FORMATION ET COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN EIS.

Les valeurs obtenues par la technique de spectroscopie d'impédance présentent le même comportement que pour la technique de migration sous champ électrique constant, à savoir un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée du béton n°2 inférieur à celui calculé pour le béton n°1, le facteur de formation, du fait sa définition, présentant un comportement inverse.

#### iv. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Des résultats présentés en Table 16 et en Table 17, on retire principalement deux conclusions.

Tout d'abord que les deux techniques employées afin de déterminer la valeur du facteur de formation d'un matériau poreux saturé avec une solution alcaline de composition définie amènent des résultats tout à fait comparables. Dans le cas du béton n°1, le coefficient de diffusion effectif obtenu à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance (EIS) s'avère 30% supérieur à la valeur calculée en migration sous champ électrique constant, tandis que les incertitudes associées ne permettent pas une superposition des valeurs. Dans le cas du béton n°2, les coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée calculés pour les techniques de spectroscopie d'impédance et de migration présentent une différence relative aussi environ égale à 30%, avec des incertitudes associées bien plus importantes, amenant au final une superposition des valeurs (voir Fig.42).

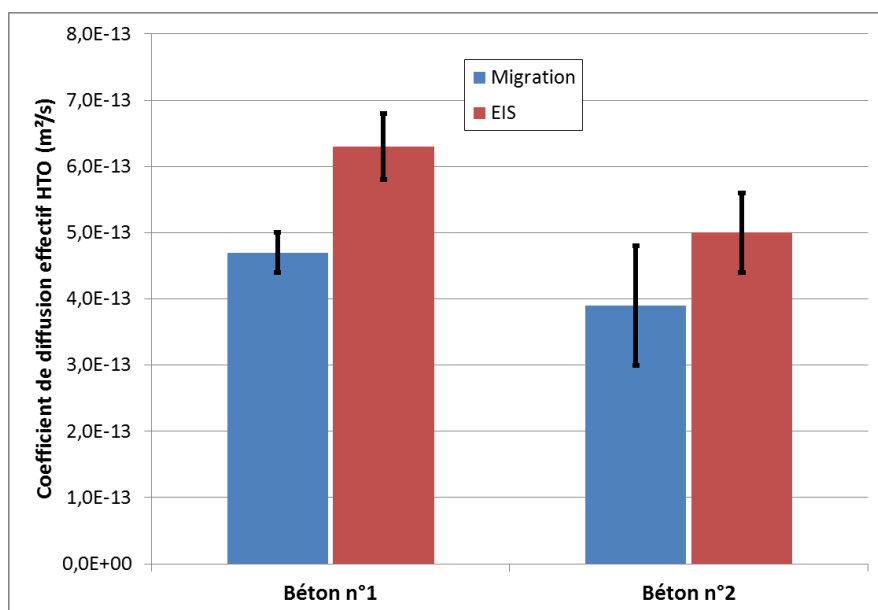


FIGURE 42 – BETONS ANDRA - COMPARAISON COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS EN MIGRATION ET EN EIS.

Comme démontré au chapitre suivant, l'utilisation d'une métrologie plus fine permet, à terme, l'obtention d'un très bon accord entre les valeurs obtenues en migration sous champ électrique constant et en spectroscopie d'impédance.

La deuxième conclusion que l'on retire des résultats présentés dans les paragraphes précédents est qu'il apparaît possible de réaliser une détermination cohérente et répétable du coefficient de diffusion effectif selon la technique de migration sous champ électrique sur un matériau cimentaire poreux totalement saturé à l'aide d'une solution alcaline qui n'est initialement pas sa solution caractéristique. L'impossibilité d'extraire une solution porale d'un matériau cimentaire donné ne constitue pas un obstacle irrémédiable quant à la détermination de son coefficient de diffusion effectif à l'aide d'une technique accélérée. Un séchage préalable, réalisé à une température adéquate, suivi d'une saturation totale du matériau, à l'aide d'une solution alcaline de composition définie et selon un protocole clairement établi, constituent les étapes indispensables quant à la réalisation d'une mesure de qualité.

## C. MORTIER CEA

### i. HISTORIQUE

La seconde série de tests concerne le mortier CEA. Ce mortier, à base de CEM-V (cf. chapitre précédent), a été formulé par le CEA au début des années 2000, dans un but d'application aux colis de déchets radioactifs en tant que mortier d'immobilisation. Après moulage, les carottes de mortier ont été conservées sous eau saturée en chaux pour une durée minimale de 28 jours. A la fin de cette période de conservation, trois échantillons d'une première carotte ont été débités afin de réaliser le test de diffusion naturelle à l'eau tritiée, les autres carottes sont placées dans des sacs scellés, présumés étanches, en contact avec une éponge humide, le tout dans un local soumis aux variations d'hygrométrie et de température, pour environ sept années.

Au bout de cette période de stockage, les carottes sont sorties de leur emballage afin de découper les échantillons nécessaires aux divers tests. Un total de neuf échantillons, d'une épaisseur environ égale à 2 cm sont débités. Les échantillons sont placés dans une étuve à une température n'excédant pas les 45°C afin de les sécher totalement. L'échec de l'épreuve d'extraction de la solution porale par presse de haute capacité sur les bétons Andra, présentés dans la partie précédente, nous pousse à ne pas réaliser le même essai sur le mortier CEA, ce dernier ayant été conservé en sac scellé pour une durée bien plus importante.

Du fait de la méconnaissance totale de la solution porale intrinsèque à cette formulation de mortier et de la nécessité de respecter le protocole établi pour la réalisation de tests en migration sous champ électrique constant, trois solutions alcalines, de compositions différentes, sont utilisées afin de saturer puis de tester chacun des échantillons, à raison de trois échantillons débités par solution de saturation. Ces solutions ont été extraites sur des matériaux cimentaires de formulations variées dans des travaux présentés dans la littérature scientifique au cours de la dernière décennie. La solution présentée par Khitab et al. (2003) a été extraite sur un mortier à base de ciment de CEM-I. La solution présentée par Codina et al. (2008) a été extraite sur un béton à base de CEM-V. Enfin, la troisième solution correspond à la solution extraite par Mercado et al. (2012) sur le béton de CEM-V, lui-même présenté au chapitre précédent de ce travail. Les solutions, en termes de concentrations en sodium, potassium et hydroxyde ainsi que leur force ionique, sont données dans le tableau ci-après :

	Solution Khitab et al. (2003)	Solution Mercado et al. (2012)	Solution Codina et al. (2008)
Concentration $\text{Na}^+$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	23,0	70,7	72,5
Concentration $\text{K}^+$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	156,0	173,9	241,5
Concentration $\text{HO}^-$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	179,0	244,6	314,0
Force ionique ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,18	0,24	0,31

TABLE 18 – MORTIER CEA - SOLUTIONS DE SATURATION.

La saturation des échantillons utilisés pour les tests en migration est réalisée en suivant le protocole défini au paragraphe IV.B.iv, pour une durée de 11 jours.

## ii. ESSAIS EN DIFFUSION NATURELLE

Trois échantillons ont été découpés après une période de 28 jours de conservation sous eau saturée en chaux. Conformément aux prérogatives énoncées dans le chapitre III, les échantillons de mortier doivent présenter une épaisseur minimale de 8 mm. Les épaisseurs des trois échantillons utilisés ici sont données dans la 19. Ces derniers sont saturés à l'aide de la solution alcaline définie par le protocole associé à cet essai, à savoir une solution concentrée à hauteur de 0,1 M en NaOH et concentrée à hauteur de 0,1 M en KOH.

L'activité volumique en tritium dans le compartiment amont est maintenue constante tout au long de l'essai, par ajout de solution plus ou moins diluée à intervalles réguliers. L'activité moyenne

calculée sur la durée de l'essai est environ égale à  $36,7 \text{ GBq.m}^{-3}$ . Les essais en diffusion naturelle sont arrêtés 253 jours après la mise en cellule des échantillons. Les résultats, présentés en figure 43, sont donnés sous la forme du ratio  $(QL)/(S\Delta c)$ , exprimé en  $\text{m}^2$ , où  $Q$  est l'activité cumulée dans le compartiment aval au cours du temps, dont le calcul est présenté au chapitre III.

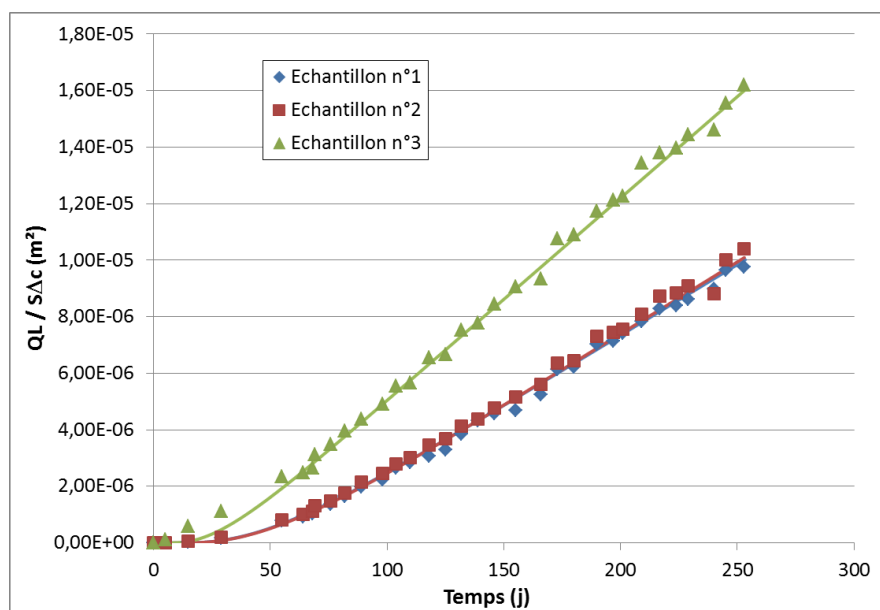


FIGURE 43 – MORTIER CEA - RATIO  $QL/S\Delta c$  EN FONCTION DU TEMPS POUR LES TROIS ECHANTILLONS.

En considérant que les interactions entre la matrice solide du mortier et le tritium en phase liquide sont inexistantes ( $K_d = 0 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ ), à l'aide du modèle numérique développé dans ce travail de thèse et présenté au paragraphe III.C ainsi qu'en Annexe 2, les valeurs de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de porosité optimisées (recherche de l'erreur minimale entre les données expérimentales et les valeurs modélisées) pour chaque échantillon considéré de la formulation sont obtenues. Les résultats sont résumés dans la table ci-après :

	Ech. n°1	Ech. n°2	Ech. n°3
Epaisseur (mm)	8,95	9,33	9,89
Activité de l'amont $\Delta c \text{ (GBq.m}^{-3}\text{)}$	36,7		
$D_{e,\text{HTO}} \text{ (m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$
Porosité	20,5 %	19,2 %	12,5 %

TABLE 19 – MORTIER CEA - DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ESSAI DE DIFFUSION.

Les résultats obtenus sur les deux premiers échantillons sont très proches, que ce soit en termes de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée ou de porosité. Les deux résultats obtenus concernant la porosité apparaissent aussi comme étant en accord avec la porosité à l'eau obtenue au préalable sur cette formulation de mortier, qui est de  $18,5 \pm 2,3 \%$ . Le troisième échantillon présente, lui, une porosité bien plus faible et un coefficient de diffusion 30 % plus élevé que les deux premiers échantillons. Ces résultats peuvent être mis sur le compte d'un effet de ségrégation lors de la fabrication du matériau ici testé en diffusion naturelle.

Le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée par la technique de diffusion naturelle pour cette formulation est donc estimé à  $6,7 \pm 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

## iii. ESSAIS EN MIGRATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONSTANT

De façon analogue au travail réalisé sur les bétons Andra, le protocole de test en technique de migration sous champ électrique constant suivi pour les neuf échantillons en présence consiste, dans un premier temps, à placer ces derniers dans les cellules de migration, suite à l'étape de saturation d'une durée de 11 jours, que l'on remplit à l'aide de la solution identique. Les tests sont ensuite menés à raison de trois tests par échantillon, soit neuf tests par solution de saturation, chaque test ayant une durée d'environ 1 heure et séparé du test suivant/précédent par une période de repos d'au moins 3 heures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (Table 20) :

	Migration sous champ électrique constant			
	Diffusion HTO	Solution Khitab et al. (2012)	Solution Mercado et al. (2012)	Solution Codina et al. (2008)
$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	$6,7 \pm 1,4 10^{-13}$	$2,8 \pm 0,8 10^{-12}$	$2,4 \pm 0,4 10^{-12}$	$1,4 \pm 0,2 10^{-12}$

TABLE 20 – MORTIER CEA - COMPARAISON DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS EN DIFFUSION NATURELLE OU EN MIGRATION POUR LES TROIS SOLUTIONS.

Il apparaît dans ces résultats que le coefficient de diffusion effectif obtenu par la technique de migration sous champ électrique pour la solution issue du travail de Codina et al. (2008), présentant l'alcalinité la plus élevée, est significativement inférieur (d'un facteur environ égal à 2) aux valeurs obtenues pour les deux autres solutions. Dans le même temps, les coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée déterminés par la méthode de migration pour les trois solutions employées sont bien supérieurs, d'un facteur deux à quatre, à celui obtenu par la technique de diffusion naturelle.

Il a été démontré, dans le cas des bétons Andra, que les conditions de conservation mises en œuvre, à savoir en sac scellé dans un local non-régulé en termes de température et d'hygrométrie, ne sont pas satisfaisantes si l'on souhaite extraire la solution porale caractéristique de la formulation. Dans le cas du mortier CEA, ici étudié, ces mêmes conditions de conservation ont été étendues sur plusieurs années. Il est donc légitime et nécessaire d'inspecter les effets qu'ont ces dernières sur la détermination du coefficient de diffusion effectif de la formulation.

Après la première série de tests en migration sous champ électrique constant, intervenant à la fin de l'étape de saturation, tous les échantillons sont immergés dans leur solution de saturation respective, à pression atmosphérique et à la température régulée du laboratoire ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Ils sont ensuite testés à différents intervalles de temps à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, en suivant le même protocole, à savoir un remplissage des compartiments anodique et cathodique par une solution identique à celle employée pour la phase de saturation, trois tests d'une heure chacun par échantillon, chaque test étant séparé par une période de repos d'au moins trois heures.

Dans le cas des échantillons saturés à l'aide de la solution provenant du béton de CEM-V dans le travail de Mercado et al. (2012), les tests en migration ont été réalisés respectivement 32, 75 et 110 jours après le début de la phase de saturation. On considère donc que les échantillons ont été mis en contact avec la solution alcaline à compter du début de cette phase (ayant elle-même durée 11 jours). Les résultats sont résumés dans la table ci-après :

Solution Mercado	Temps de mise en contact avec la solution (j)	Coefficient de diffusion $D_{e,HTO}$ ( $m^2/s$ )
	11	$2,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-12}$
	32	$1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$
	75	$1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$
	110	$9,4 \pm 2,2 \cdot 10^{-13}$

TABLE 21 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN MIGRATION EN FONCTION DU TEMPS - SOLUTION MERCADO.

Il apparaît que le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée déterminée à l'aide de la technique de migration diminue de manière significative au cours du temps. Sa valeur se voit réduite d'un facteur supérieur à deux, tout en restant supérieure d'environ 40% à la valeur obtenue *via* le test en diffusion naturelle.

L'évolution du coefficient de diffusion effectif en migration suit de manière très satisfaisante une loi de cinétique chimique du 1<sup>er</sup> ordre, que l'on écrit selon la relation suivante :

$$D_{e,HTO}(t) = D_{e,HTO}(t=0) \cdot e^{-kt} + D_{e,HTO}(t \rightarrow \infty) \quad (VI.1)$$

où :

$D_{e,HTO}(t=0)$  = coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée du matériau saturé lors de sa mise en contact avec la solution alcaline selon la cinétique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),

$k$  = constante temporelle de réaction selon la cinétique ( $s^{-1}$  ou  $j^{-1}$ ),

$D_{e,HTO}(t \rightarrow \infty)$  = coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée du matériau saturé à terme selon la cinétique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

Par la méthode des moindres carrés, Les paramètres de l'équation (VI.1) sont déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés pour les valeurs obtenues avec la solution dite « Mercado ». Le tracé de la cinétique chimique correspondant est donné sur la figure 44.

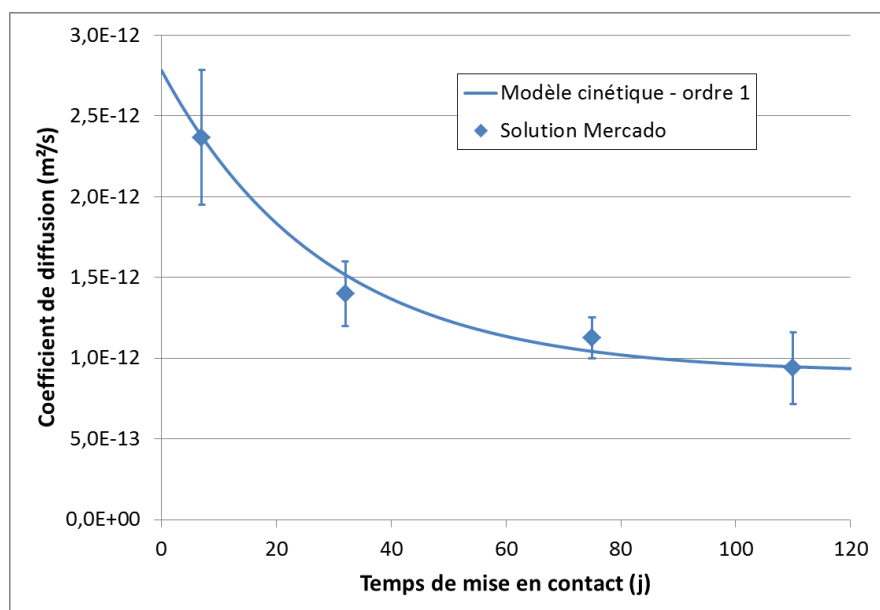


FIGURE 44 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF ET CINETIQUE CHIMIQUE EN FONCTION DU TEMPS - SOLUTION MERCADO.

Le coefficient de diffusion effectif à terme déterminé, par moindres carrés, pour le modèle de cinétique chimique d'ordre 1 sur les valeurs de la solution « Mercado » est égal à  $9,1 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ .

Ensuite, dans le cas des échantillons saturés à l'aide de la solution provenant du béton de CEM-V dans le travail de Codina et al. (2008), les tests en migration ont été réalisés respectivement 28, 75 et 110 jours après le début de la phase de saturation, cette dernière s'étant étendue sur 11 jours. Les valeurs de coefficients de diffusion effectifs obtenus au cours du temps pour la technique de migration sont présentées dans la table ci-dessous :

Solution Codina	Temps de mise en contact avec la solution (j)	Coefficient de diffusion $D_{e,HTO}$ ( $m^2/s$ )
	11	$1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$
	28	$1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$
	75	$9,7 \pm 1,1 \cdot 10^{-13}$
	110	$9,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$

TABLE 22 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN MIGRATION EN FONCTION DU TEMPS – SOLUTION CODINA.

De façon similaire aux résultats obtenus pour la première solution, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée diminue de manière significative (facteur 1,5) tout en restant, après 110 jours de mise en contact avec la solution alcaline, supérieur à la valeur obtenue en diffusion naturelle à l'eau tritiée (>35%).

Le modèle de cinétique chimique déterminé pour les valeurs de la solution « Codina » est tracé dans la figure ci-après avec les valeurs expérimentales obtenues en migration.

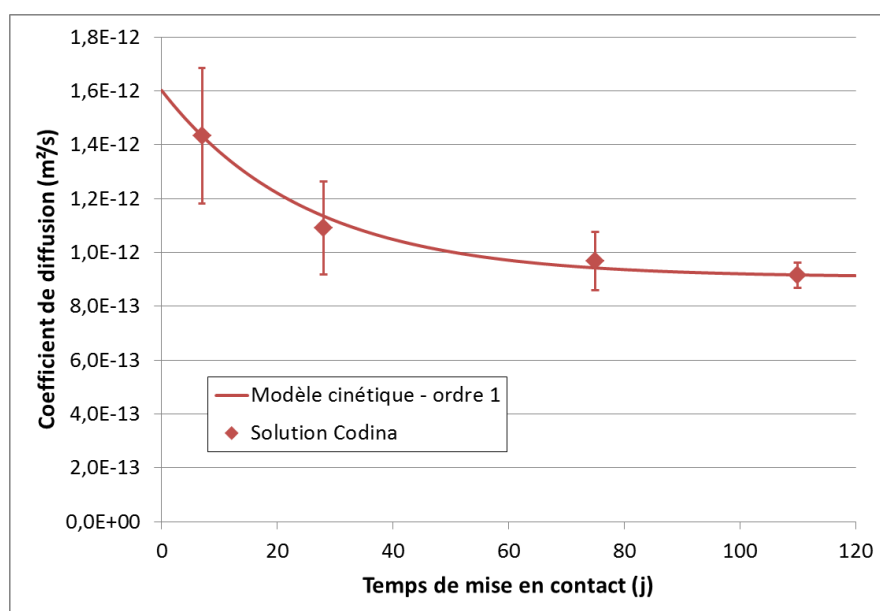


FIGURE 45 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF ET CINETIQUE CHIMIQUE EN FONCTION DU TEMPS – SOLUTION CODINA.

Le coefficient de diffusion effectif à termes et optimisé pour le modèle de cinétique chimique choisi est ici égal à  $9,1 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ .

Enfin, dans le cas des échantillons saturés avec la solution issue d'un mortier à base de CEM-I dans le travail de Khitab et al. (2003), les tests en migration sous champ électrique constant ont été réalisés respectivement 28,75 et 110 jours après la phase de saturation, elle-même d'une durée de 11 jours. Les résultats, en termes de coefficients de diffusion effectifs en fonction du temps de mise en contact avec la solution, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Solution Khitab	Temps de mise en contact avec la solution (j)	Coefficient de diffusion $D_{e,HTO}$ ( $m^2/s$ )
	11	$2,8 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$
	28	$2,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-12}$
	75	$1,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-12}$
	110	$1,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-12}$

TABLE 23 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN MIGRATION EN FONCTION DU TEMPS – SOLUTION KHITAB.

Encore une fois, les résultats montrent une diminution significative du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée en fonction du temps (réduction d'un facteur presque 2), tout en restant, après 110 jours de mise en contact avec la solution alcaline ici concernée, deux fois supérieur à la valeur obtenue à l'aide de la méthode diffusion naturelle.

Le modèle de cinétique chimique d'ordre 1 est déterminé sur les valeurs obtenues avec la solution « Khitab » et le tracé est donné dans la figure ci-après.

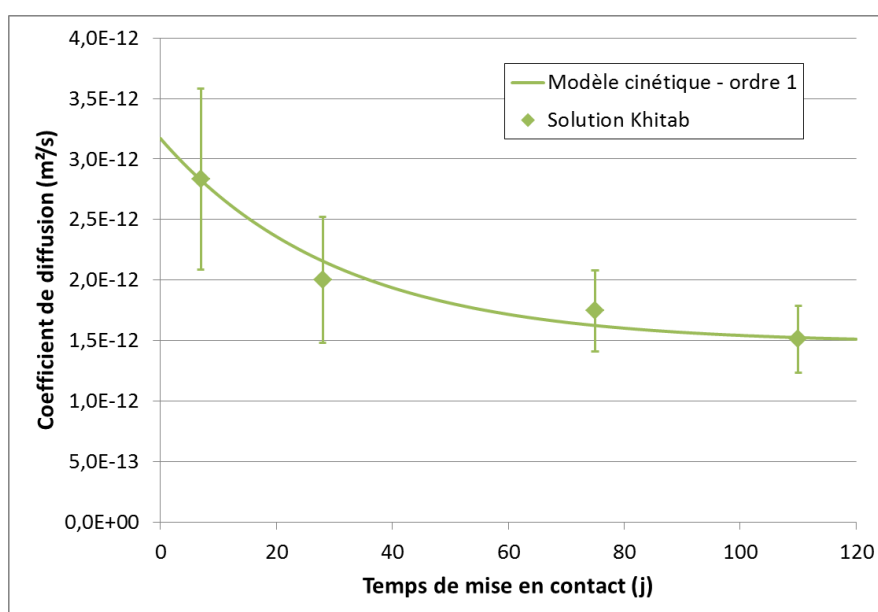


FIGURE 46 – MORTIER CEA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF ET CINETIQUE CHIMIQUE EN FONCTION DU TEMPS – SOLUTION KHITAB.

Le coefficient de diffusion effectif à terme pour les échantillons saturés à l'aide de la solution « Khitab » est égal à  $1,5 \cdot 10^{-12} m^2.s^{-1}$ .

Quelle que soit la solution de saturation employée, il apparaît qu'un phénomène d'ordre physico-chimique se produit sur la matrice cimentaire après sa mise en contact avec cette solution alcaline. L'impact est significativement mis en exergue par la réduction de la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée (et inversement dans le cas du facteur de formation) obtenu à l'aide de la technique de migration sous champ électrique lorsque le temps de mise en contact avec cette solution alcaline augmente.

Après 110 jours d'immersion dans leur solution de saturation, les échantillons de mortier CEA présentent toujours un coefficient de diffusion effectif à l'eau tritiée déterminé par la méthode migration significativement supérieur à celui déterminé par la méthode diffusion naturelle.



## iv. ESSAIS COMPLEMENTAIRES EN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

La technique de spectroscopie d'impédance, présentée au chapitre IV et faisant l'objet du travail de thèse de H. Mercado (2012), a été appliquée à l'ensemble des échantillons présentés dans la partie précédente pour une unique échéance après mise en contact avec la solution de saturation.

Chaque échantillon, d'une façon analogue au travail réalisé sur les bétons Andra, a été testé trois fois.

Les échantillons ont été testés à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance respectivement 70 jours après le début de la phase de saturation pour les échantillons concernés par la solution issue du travail de Mercado et al. (2012), 63 jours après le début de la saturation pour les échantillons concernés par la solution issue du travail de Codina et al. (2008) et enfin 64 jours après le début de la saturation pour les échantillons concernés par la solution issue du travail de Khitab et al. (2003). On obtient les résultats suivants :

- $D_{e,HTO} = 1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution « Mercado »,
- $D_{e,HTO} = 9,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution « Codina »,
- $D_{e,HTO} = 1,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution « Khitab ».

Ces valeurs sont présentées, conjointement avec les coefficients de diffusion effectifs calculés depuis les tests en migration sous champ électrique constant pour chaque solution de saturation employée ainsi que les courbes du modèle de cinétique chimique d'ordre 1, sur la figure 47.

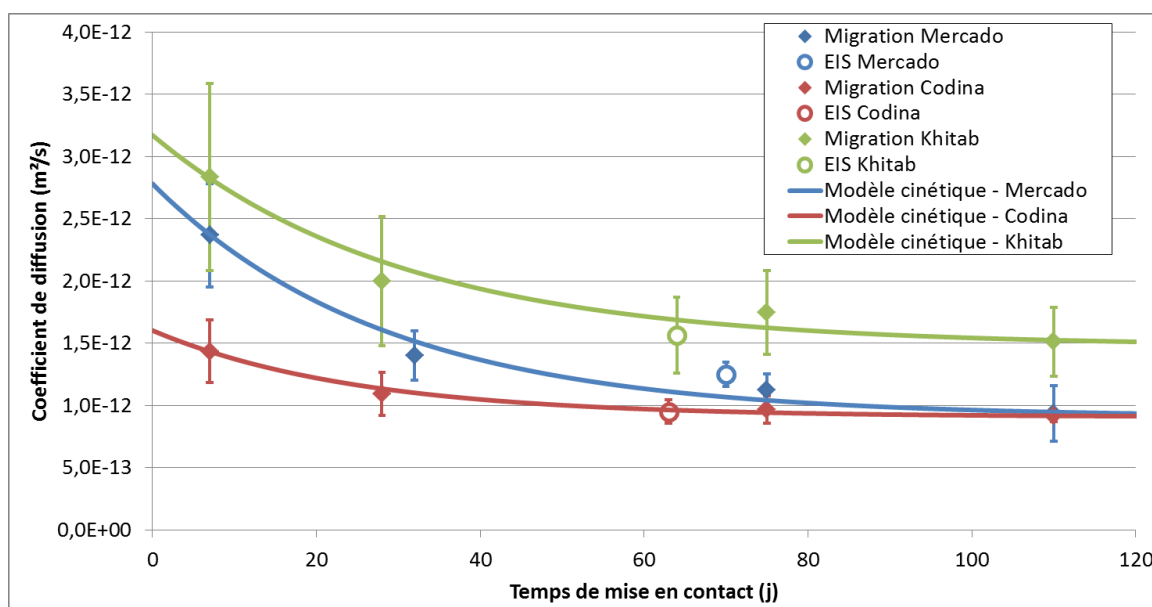


FIGURE 47 – MORTIER CEA - RESULTATS EN MIGRATION ET EN EIS EN FONCTION DU TEMPS DE MISE EN CONTACT POUR LES TROIS SOLUTIONS.

Il apparaît ici que les résultats obtenus avec la technique de spectroscopie d'impédance à une échéance de temps donnée sont très bien corrélés aux résultats obtenus avec la technique de migration sous champ électrique constant en fonction du temps de mise en contact avec la solution saturation, quelle qu'elle soit. Le modèle de cinétique chimique d'ordre 1 apporte une confirmation

du très bon accord des résultats en spectroscopie d'impédance avec ces derniers (voir Fig.47), ainsi que du suivi dans le temps qui a été réalisé pour les trois solutions de saturation.

## V. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans les parties précédentes, essentiellement à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant et appuyés par des essais en spectroscopie d'impédance, ont montré une évolution dans le temps des propriétés diffusives, *via* une détermination du coefficient de diffusion effectif d'échantillons saturés de la formulation de mortier, ainsi qu'une différence notable avec les valeurs déduites de l'essai normé de diffusion naturelle à l'eau tritiée.

L'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du temps de mise en contact avec la solution de saturation et les différences observées dans ces évolutions entre les trois solutions alcalines employées sont imputables à un composant du matériau cimentaire : les laitiers de haut-fourneau. Le mortier CEA qui nous intéresse est composé d'un ciment de type CEM-V. Ce type de ciment est obtenu par addition d'espèces anhydres externes à un ciment Portland classique (clinkers). Les laitiers de haut-fourneau, sous-produit de l'industrie sidérurgique, représentent jusqu'à 30% (en masse) du ciment de type CEM-V. Les propriétés des laitiers, aussi bien chimiques que cristallographiques, font l'objet d'une étude bibliographique très détaillée dans le mémoire de thèse de Michel (2009). Seuls les éléments principaux sont repris pour étayer le propos de ce travail.

Les laitiers de haut-fourneau, du fait de leur composition chimique (voir Table 24) et de leur cristallographie à l'état anhydre possèdent des propriétés d'hydratation amenant à des produits de réaction similaires à ceux rencontrés dans le cas d'un ciment Portland (voir chapitre V ainsi que le travail de Sha et Perreira, 2001).

Eléments	Proportion (%)
CaO	30 – 50
SiO <sub>2</sub>	28 – 38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 – 24
MgO	1 – 18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO	1 – 3
S	1 – 2,5
TiO <sub>2</sub>	< 4
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	< 2

TABLE 24 - COMPOSITION CHIMIQUE D'UN LAITIER DE HAUT-FOURNEAU (SOURCE : MICHEL, 2009).

Néanmoins, la structure vitreuse du laitier, obtenue par un refroidissement rapide sous eau, impose des conditions chimiques indispensables afin de mener à bien la réaction d'hydratation. En effet, la réaction d'hydratation d'un laitier ne peut être activée qu'à l'aide d'une solution présentant une basicité suffisante, estimée par un pH supérieur à 12 (Zeghichi et al., 2005). La dissolution de la phase vitreuse ne peut être engagée par l'ajout simple d'eau (Michel, 2009). De ce fait, lors de l'hydratation d'un ciment composé, par adjonction d'eau, dans un premier temps, seule la proportion de clinkers purs réagit pour s'hydrater et durcir. Dans un second temps, et avec donc une cinétique, à l'échelle

du matériau global, plus lente, la libération d'agents alcalins (Na, K, Ca) dans la solution interstitielle permet la réaction d'hydratation de la proportion de laitiers contenue dans le ciment composé. Principalement la Portlandite, de formule chimique  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou notée CH dans la nomenclature des cimentiers, réagit avec la phase anhydre du laitier pour donner un gel CSH, de composition stœchiométrique variable (Richardson et al., 2002).

Dans le cas de la formulation de mortier ici considérée, la mise en sac scellé pour plusieurs années des carottes impliquées ensuite dans les mesures à l'aide des techniques accélérées (migration et EIS) ne peut s'avérer satisfaisante quant à l'hydratation totale du ciment composé (pour rappel, de type CEM-V). L'apport d'eau, au-delà de la première cure réglementaire de 28 jours, étant quasiment nul, la saturation des échantillons à l'aide de solution alcaline, respectivement de pH égal à 13,4 pour la solution « Mercado », 13,5 pour la solution « Codina » et 13,3 pour la solution « Khitab », relance la phase d'hydratation des laitiers. Cette hydratation des particules anhydres laissées en suspens tend à réduire les vides disponibles, à réduire donc les tailles de col d'accès aux pores et enfin la porosité totale. Cette modification de la structure poreuse implique l'évolution et ici plus particulièrement la réduction du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée déterminé à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant en fonction du temps de mise en contact avec la solution alcaline.

L'hydratation, consistant dans une première phase à la dissolution de la phase vitreuse du laitier, s'avère d'autant plus activée que l'alcalinité de la solution est élevée (Michel, 2009). L'activation de cette reprise d'hydratation est mise en exergue par la valeur du coefficient  $k$ , présent dans le terme exponentiel de l'équation (VI.1). La figure ci-dessous présente l'évolution de la valeur du facteur  $k$  en fonction de la force ionique de la solution de saturation, lorsque le modèle de cinétique chimique a été utilisé sur une période de 110 jours de mise en contact.

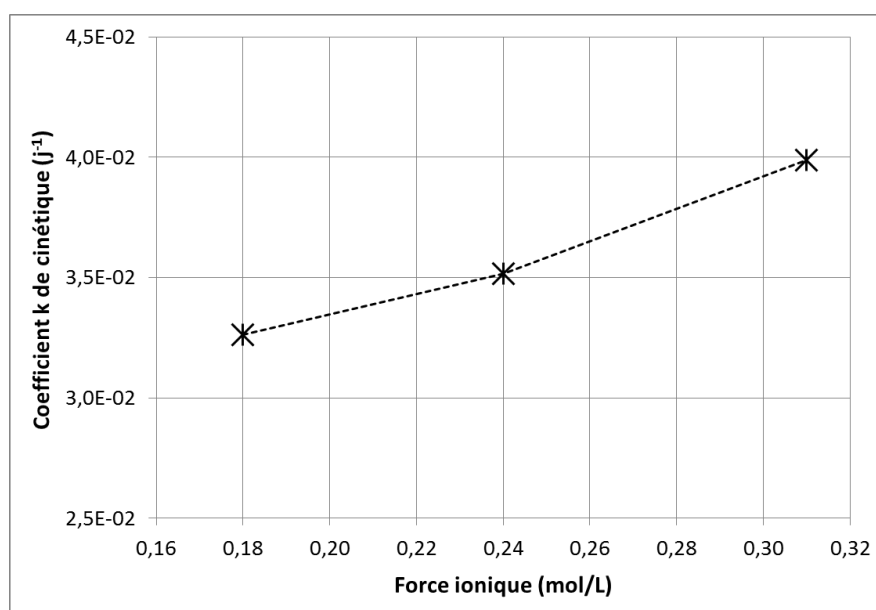


FIGURE 48 - COEFFICIENT DE CINETIQUE K DEDUIT SUR 110 JOURS EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE DE LA SOLUTION DE SATURATION.

La figure ci-dessus donne le tracé du coefficient de cinétique chimique  $k$  en fonction de la force ionique de la solution, à savoir  $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$  pour la solution « Khitab »,  $0,24 \text{ mol.L}^{-1}$  pour la solution « Mercado » et  $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$  pour la solution « Codina ». De façon analogue au terme *énergie*

*d'activation* dans une loi d'Arrhenius par rapport à la grandeur *température*, le coefficient  $k$  définit la vitesse de réaction chimique, dans la cinétique d'ordre 1 choisie, par rapport au temps de mise en contact, donnant ainsi une représentation de l'activation de l'hydratation des laitiers par la solution alcaline choisie. Conformément aux attentes, le coefficient  $k$  déduit pour la solution « Codina » s'avère plus de 20% supérieur à la valeur obtenue pour la solution « Khitab » et environ 15% de la valeur déduite pour la solution « Mercado », prouvant bien que l'alcalinité de la solution joue le rôle d'activateur de la réaction d'hydratation.

Dans le cas seul de la solution de saturation provenant du travail de Codina et al. (2008), les échantillons ont été à nouveau immergés à pression atmosphérique et à température régulée du laboratoire pour une durée supplémentaire. Au bout d'une période atteignant 294 jours après le début de la saturation, les trois échantillons concernés sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, toujours dans le respect du protocole préalablement défini. Les résultats pour les techniques de migration sous champ électrique constant de spectroscopie d'impédance et de diffusion naturelle à l'eau tritiée, en termes de coefficient de diffusion effectif en fonction du temps de mise en contact avec la solution alcaline servant à la saturation sont présentés dans la figure 49 ci-dessous :

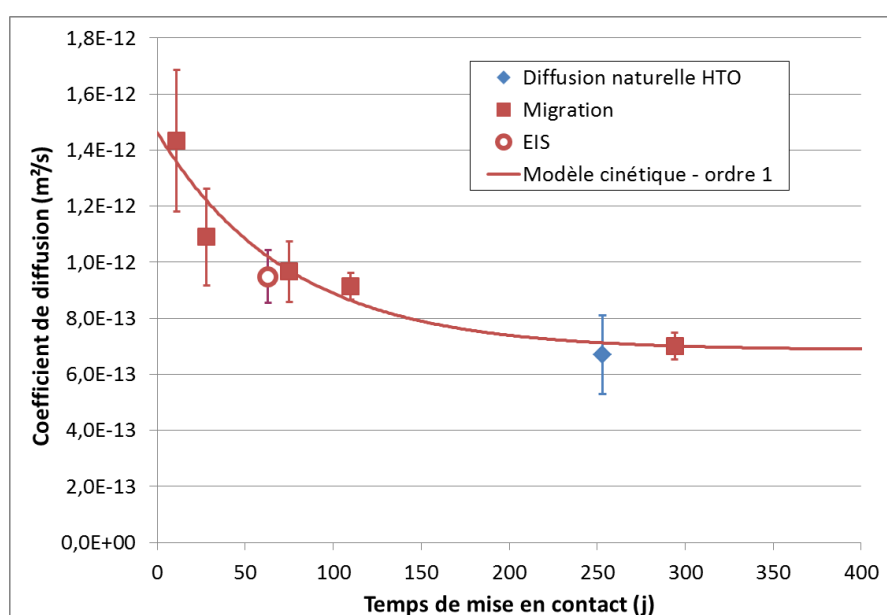


FIGURE 49 – MORTIER CEA - RESULTATS EN MIGRATION, EN EIS ET EN DIFFUSION NATURELLE EN FONCTION DU TEMPS DE MISE EN CONTACT.

Comme présenté au paragraphe VI.C.ii, les essais de diffusion naturelle menés sur cette formulation de mortier et en amont de ce travail de thèse ont duré 253 jours et un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée égal à  $6,7 \pm 1,4 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$  en a été extrait. Les tests additionnels en migration à 294 jours pour la solution « Codina » seule amènent un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée égal à  $6,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$ , tandis que le coefficient de diffusion effectif à terme, déduit du modèle cinétique d'ordre 1 est égal à  $6,9 \cdot 10^{-13} m^2.s^{-1}$ .

Dans ces conditions de mesure, à savoir lorsque les échantillons sont saturés et testés à l'aide de la solution issue du travail de Codina et al. (2008), et pour cette durée de mise en contact entre les échantillons et la solution alcaline, à savoir 294 jours, le coefficient de diffusion effectif déterminé à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant présente une très bonne

corrélation avec la valeur déduite des essais de diffusion naturelle. Pour cette dernière technique de détermination, les essais ont été arrêtés après 253 jours de mise en diffusion, soit une durée de mise en contact avec la solution alcaline dédiée à l'essai normé (solution n°4) du même ordre que pour la migration. Cette durée nécessaire afin de permettre l'hydratation complète de la matrice cimentaire anhydre amène à valider, sur cette formulation de mortier, la détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant dont le protocole a été défini et détaillé en partie IV.B.iv. Comme présenté dans cette partie, pour une variété définie de solutions alcalines, l'hydratation complète des échantillons montre que l'écart entre le coefficient de diffusion effectif déterminé à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant et la valeur déduite de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée est très faible, jusqu'à l'obtention d'un unique coefficient de diffusion effectif, comme escompté d'un point de vue théorique. **De ce fait, une détermination cohérente et répétable du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée d'un matériau cimentaire totalement saturé à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant ne peut se faire que si ce même matériau a été conservé après fabrication dans des conditions d'hygrométrie suffisante et ce pour une cure d'une durée minimale de six mois à un an, selon la composition du ciment employé. Il s'agit de conditions nécessaires et suffisantes à appliquer pour toute autre mesure à réaliser à l'avenir à l'aide de la technique de migration.**

Toutefois, il est indispensable d'émettre quelques réserves concernant ce dernier résultat. Dans les chapitres II et IV, les bases théoriques et pratiques nécessaires à la compréhension et la réalisation d'un essai de migration ont été clairement établies. La connaissance de la composition de l'électrolyte constituant la solution interstitielle de notre matériau cimentaire à tester est indispensable afin de déterminer le facteur de formation (équation IV.22) et, *a posteriori*, afin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion effectif de ce dernier. L'insertion, *via* la technique de saturation sous vide, d'une solution alcaline au sein d'un matériau cimentaire poreux qui diffère de la solution propre de la formulation présente un inconvénient majeur. Pour de longues durées de mise en contact, la matrice solide produit des réactions chimiques visant à s'équilibrer avec son liquide interstitiel. Cette mise en équilibre peut se présenter sous la forme de réactions chimiques amenant à la formation de nouvelles structures (les sels de Friedel dans le cas du chlore) ou par simple adsorption. Ces dernières restent difficilement quantifiables dans le cas des alcalins qui nous intéressent (sodium, potassium et calcium), lors de la mise en place de la réaction d'hydratation des laitiers, que l'on en sait consommatrice (Michel, 2009). Une exposition du mortier CEA à la solution « Codina » sur une durée de près d'un an peut être source de modifications de la composition de la solution porale et ainsi introduire un biais de grandeur indéterminée dans l'obtention du coefficient de diffusion effectif.

## D. SOLUTION DE SATURATION

### i. CONTEXTE DE L'ETUDE ET MATERIAUX

La troisième étude s'applique aux bétons de CEM-I et de CEM-V, dont les caractéristiques et l'historique ont été détaillées en partie V.C.iii et touche aux limites d'applicabilité de la technique de migration sous champ électrique constant.

En effet, comme avancé dans le chapitre V, si la matrice cimentaire, après fabrication, n'est pas conservée dans des conditions d'hygrométrie élevée, il est impossible d'en extraire une solution porale caractéristique. Dans des conditions de stockage industriel, les matrices cimentaires, qu'elles soient impliquées dans l'enrobage du colis ou dans l'ouvrage servant au stockage en lui-même, ne sont, *a priori*, jamais placées dans de telles conditions d'humidité relative. Bien qu'il soit possible de déterminer le coefficient de diffusion effectif d'un matériau totalement saturé à l'aide d'une solution alcaline qui lui est étrangère (voir partie VI.B), il est nécessaire de s'interroger sur l'impact que peut avoir la force ionique sur la mesure en migration.

Les deux formulations de béton choisies, respectivement à base de ciments CEM-I et CEM-V présentent l'avantage d'une connaissance exhaustive de la composition de leur solution porale (voir Table 11). Ces mêmes matériaux ont été testés en EIS dans le travail de Mercado et al. (2012). Les valeurs obtenues en spectroscopie d'impédance sur des échantillons totalement saturés de chaque formulation de béton sont données en termes de facteur de formation dans le travail de Mercado et al., 2012. Le calcul du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, selon l'équation (IV.24), donne :

- Pour le béton de CEM-I,  $D_{e,HTO} = 5,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Pour le béton de CEM-V,  $D_{e,HTO} = 1,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour la suite de ce travail, quatre échantillons de chaque formulation de béton sont débités sur les carottes conservées en chambre humide depuis leur fabrication (Mercado et al., 2012), afin de réaliser les tests en migration sous champ électrique constant. Chaque échantillon présente une épaisseur environ égale à 2 cm et un diamètre d'environ 11 cm.

## ii. PROTOCOLE SUIVI

Afin d'examiner l'impact de la force ionique de la solution de saturation de nos bétons sur la détermination du coefficient de diffusion effectif à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, le protocole défini ci-après a été suivi.

Tout d'abord, on considère que les quatre échantillons de chaque formulation sont totalement saturés avec leur solution porale caractéristique. Ces derniers sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant selon le protocole déjà employé au chapitre précédent, à savoir, une répétition de trois tests, d'une durée d'une heure chacun, séparés par une période de repos d'au moins trois heures.

Les échantillons sont ensuite placés dans une étuve à une température de 45°C au maximum, afin de les sécher totalement. A nouveau, il est considéré qu'un échantillon est totalement sec lorsque la variation relative de masse entre deux mesures successives est inférieure ou égale à 0,05%. Après cette étape de séchage, les échantillons sont saturés pour une durée de deux semaines, selon la méthode en deux étapes donnée au paragraphe V.D.ii, chacun à l'aide d'une solution alcaline définie. Au total, cinq solutions alcalines différentes sont employées dans cette étude. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	Solution n°1	Solution n°2	Solution n°3	Solution n°4	Solution n°5
Na <sup>+</sup> (mol.m <sup>-3</sup> )	23	31,5	70,7	100	72,5
K <sup>+</sup> (mol.m <sup>-3</sup> )	156	122,8	173,9	100	241,5
HO <sup>-</sup> (mol.m <sup>-3</sup> )	179	154,3	244,6	200	314,0
Force ionique (mol.L <sup>-1</sup> )	0,18	0,15	0,24	0,20	0,31
Source	Khitab et al. (2003)	Mercado et al. (2012)	Mercado et al. (2012)	NF M60-326 (2006)	Codina et al. (2008)

TABLE 25 - COMPOSITION ET FORCE IONIQUE DES DIFFERENTES SOLUTIONS DE SATURATION.

Les solutions n°2 et n°3 correspondent respectivement aux solutions porales extraites sur les bétons de CEM-I et de CEM-V, qui servent de support aux tests réalisés dans cette partie et déjà présentées au chapitre V. La solution n°1, déjà utilisée en partie VI.C, correspond à la solution porale extraite sur un mortier à base de ciment CEM-I dans le travail de Khitab et al. (2012). La solution n°4 correspond à la solution utilisée pour saturer les échantillons lors de l'essai de diffusion naturelle au tritium. Enfin, la solution n°5, aussi utilisée en partie VI.C, correspond à la solution porale extraite sur un béton à base de ciment CEM-V dans le travail de Codina et al. (2008). Cette sélection de solutions alcalines est considérée comme représentative de la diversité des solutions porales rencontrées dans la formulation de matériaux cimentaires.

En toute logique, chacun des quatre échantillons issus de la formulation de béton de CEM-I est saturé respectivement avec la solution n°1, la solution n°3, la solution n°4 et la solution n°5. De même, chacun des quatre échantillons issus de la formulation de béton de CEM-V est saturé respectivement avec la solution n°1, la solution n°2, la solution n°4 et la solution n°5.

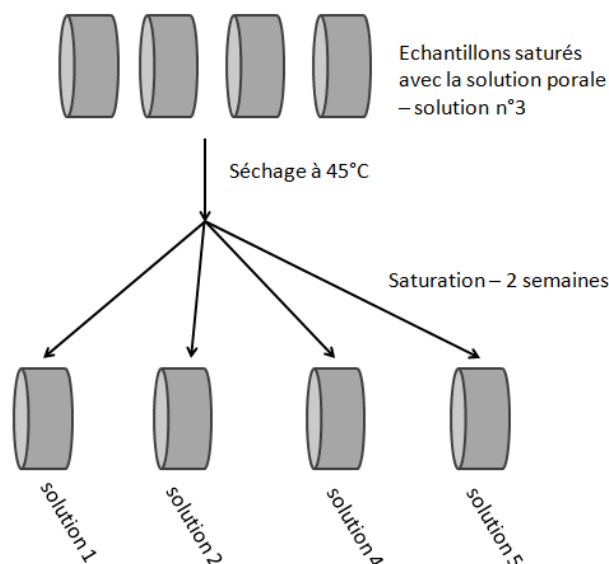


FIGURE 50 – VUE SCHEMATIQUE DU PROTOCOLE SUIVI - CAS DU BETON DE CEM-V.

Enfin, tous les échantillons sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant dans les conditions adéquates (remplissage des compartiments anodique et cathodique d'une solution identique à celle employée pour la saturation de l'échantillon) et toujours

dans le respect du protocole appliqué jusqu'à présent (trois tests d'une heure chacun séparés par une durée de repos d'au moins trois heures). De façon disparate, des essais complémentaires en spectroscopie d'impédance sont réalisés aux différentes étapes du protocole ainsi défini, afin de comparer et de vérifier les valeurs obtenues en migration. Les résultats associés, leurs conditions et leur échéance de réalisation sont présentés au paragraphe VI.D.iv.

### iii. ESSAIS EN MIGRATION

Comme détaillé au paragraphe précédent, les premiers tests en migration sont réalisés sur les échantillons des deux formulations de béton qui nous intéressent dans cette partie, lorsque ces derniers sont totalement saturés avec leur solution porale caractéristique. L'appareillage employé pour les mesures en migration sous champ électrique constant repose sur le montage où la tension aux bornes de l'échantillon à tester est fixée grâce à l'asservissement de la tension délivrée par le générateur de tension continue (voir partie IV.B.v).

Les résultats, en termes de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée sont donnés comme étant la moyenne sur l'ensemble des tests réalisés sur la formulation (trois tests par échantillon, quatre échantillon, soit douze valeurs), avec une incertitude égale à plus ou moins deux fois l'écart type sur l'ensemble de ces valeurs :

- Pour le béton de CEM-I, on obtient que  $D_{e,HTO} = 7,6 \pm 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Pour le béton de CEM-V, on obtient que  $D_{e,HTO} = 1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il apparaît que pour ces deux formulations, les résultats en migration sous champ électrique donnent une bonne corrélation avec les valeurs obtenues en EIS dans le travail de Mercado et al. (2012), pour des échantillons aussi saturés avec leur solution porale. Le coefficient de diffusion effectif déterminé pour le béton de CEM-I, bien qu'étant 50 % supérieur à la valeur donnée en spectroscopie d'impédance, affiche une incertitude suffisamment élevée pour se recouper avec l'incertitude de la spectroscopie d'impédance. La valeur obtenue sur le béton de CEM-V est, quant à elle, en très bonne corrélation avec le résultat présenté par Mercado et al. (2012) issu de tests en EIS.

Après séchage et re-saturation des échantillons à l'aide des différentes solutions alcalines définies dans le protocole, les essais en migration menés sur les deux formulations de béton amènent les résultats suivants. Un seul échantillon ayant été testé par solution alcaline, lorsque celle-ci diffère de la solution porale d'origine, le coefficient de diffusion effectif est donné comme étant égale à la moyenne sur les trois tests réalisés en migration, sans aucune valeur d'incertitude associée.

Pour le béton de CEM-I, les résultats sont résumés dans le tableau ci-après :



$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1}) \times 10^{12}$	Solution n°1	Solution n°2 – solution porale	Solution n°3	Solution n°4	Solution n°5
Migration	8,7	7,6 ± 1,8	7,4	8,6	6,2
EIS (Mercado et al., 2012)		5,0 ± 0,8			

TABLE 26 – BETON DE CEM-I - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN MIGRATION POUR LES DIFFERENTES SOLUTIONS DE SATURATION.

Pour le béton de CEM-V, les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1}) \times 10^{12}$	Solution n°1	Solution n°2	Solution n°3 – solution porale	Solution n°4	Solution n°5
Migration	1,5	1,6	1,2 ± 0,3	1,2	1,0
EIS (Mercado et al., 2012)			1,5 ± 0,1		

TABLE 27 – BETON DE CEM-V - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN MIGRATION POUR LES DIFFERENTES SOLUTIONS DE SATURATION.

#### iv. ESSAIS ADDITIONNELS EN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Comme annoncé dans la partie VI.D.ii, des essais additionnels en spectroscopie d'impédance ont été réalisés à différentes échéances du protocole de mesures en migration. Ces essais diffèrent quelque peu des deux formulations de béton qui nous intéressent ici.

Dans le cas du béton de CEM-I, les quatre échantillons, après avoir été testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, lorsque saturés avec leur solution porale caractéristique (solution n°2), sont répartis ainsi. Deux échantillons sont testés en EIS avec cette même solution porale. Un échantillon est intégralement séché puis saturé avec la solution n°1 avant d'être testé en EIS. Un dernier échantillon est intégralement séché puis saturé avec la solution n°4 avant d'être testé en EIS.

Dans le cas du béton de CEM-V, les quatre échantillons, après avoir été testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant, lorsque saturés avec leur solution porale caractéristique (solution n°3), sont répartis ainsi. Ils sont intégralement séchés et saturés chacun avec solution alcaline artificielle différente (comme donnée en Table 25). Seuls les deux échantillons saturés respectivement avec la solution n°1 et n°4 sont ensuite testés en spectroscopie d'impédance.

Le protocole suivi pour les tests en EIS est le même que celui présenté en partie VI.B.iii, à savoir, chaque échantillon est testé trois fois à l'aide de l'analyseur d'impédance. Si, comme dans le cas ici des solutions n°1 et n°4, un seul échantillon a été testé, aucune incertitude n'est associée à ce résultat. Si au moins deux échantillons (cas du béton de CEM-I, solution n°2), l'incertitude associée correspond à deux fois l'écart type sur l'ensemble des valeurs obtenues.

Les résultats sont résumés, pour le béton de CEM-I, dans le tableau ci-dessous :

$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1}) \times 10^{12}$	Solution n°1	Solution n°2 – solution porale	Solution n°4
EIS	6,2	$6,0 \pm 0,4$	5,8
EIS (Mercado et al., 2012)		$5,0 \pm 0,8$	

TABLE 28 – BETON DE CEM-I - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN EIS POUR LES DIFFERENTES SOLUTIONS DE SATURATION.

Dans le cas du béton de CEM-V, les résultats sont donnés dans la table suivante :

$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1}) \times 10^{12}$	Solution n°1	Solution n°3 – solution porale	Solution n°4
EIS	1,5		1,4
EIS (Mercado et al., 2012)		$1,5 \pm 0,1$	

TABLE 29 – BETON DE CEM-V - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN EIS POUR LES DIFFERENTES SOLUTIONS DE SATURATION.

## V. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus et présentés dans les deux parties précédentes permet de conclure en deux temps sur cette étude.

Tout d'abord, les comparaisons réalisées entre l'essai de migration sous champ électrique, objet de ce travail de thèse, et la spectroscopie d'impédance, sur plusieurs échantillons saturés avec différentes solutions alcalines présentent une très bonne corrélation, dans la mesure où l'appareillage employé pour la première technique repose sur son montage dit « asservi ». Les coefficients de diffusion effectifs déduits des deux techniques sont, de manière systématique, superposables (voir figures 51 et 52), que les essais en EIS aient été menés durant ce travail de thèse ou donnés dans le travail de Mercado (2012).

Dans un second temps, l'étude présentée dans ce paragraphe s'intéressait principalement à l'impact de la force ionique de la solution de saturation sur la détermination du coefficient de diffusion effectif, lorsque cette solution diffère de la solution porale caractéristique de la formulation. Il apparaît clairement que, pour la gamme de solutions engagées et jugées comme représentative de la variété rencontrée dans la formulation de matériaux cimentaires, le coefficient de diffusion effectif, lorsque déterminé par la technique de migration susnommée et par la technique de spectroscopie d'impédance, ne dépend pas de la force ionique de la solution de saturation. Les variations observées sont toujours assimilables à la dispersion intrinsèque à la formulation du matériau dispersion au préalable déterminée pour les deux formulations de béton, par des mesures sur le matériau initialement saturé avec sa solution porale propre.

Dans le cas du béton à base de ciment CEM-I, la stabilité du coefficient de diffusion effectif est mise en avant, que ce soit en migration ou en EIS, sur la gamme de force ionique comprise entre  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  (correspondant à la solution porale du matériau) et  $0,24 \text{ mol.L}^{-1}$ . La valeur obtenue pour la solution avec la plus haute alcalinité (de force ionique égale à  $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ ) apparaît plus faible. Cela

peut correspondre à un début de saturation en ion potassium des sites d'adsorption au travers d'interactions d'ordre électrostatique (Elakneswaran et al., 2010) avec la surface du pore. Les résultats obtenus en migration, en EIS dans ce travail et en EIS dans le travail de Mercado et al. (2012) sont présentés en figure 51.

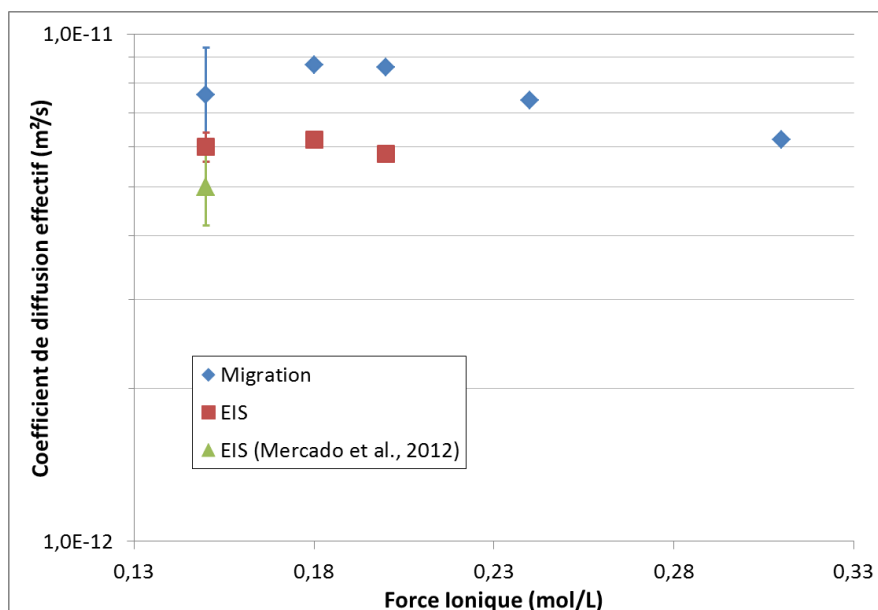


FIGURE 51 – BETON DE CEM-I - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN MIGRATION ET EN EIS EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE.

Dans le cas du béton à base de ciment CEM-V, la stabilité du coefficient de diffusion effectif transparaît sur la totalité de la gamme de solutions étudiées. Toutes les valeurs obtenues en migration sont comprises dans l'incertitude de mesure obtenue avec la solution porale (de force ionique égale à 0,24 mol.L<sup>-1</sup>). L'ensemble des résultats est présenté en figure 52.

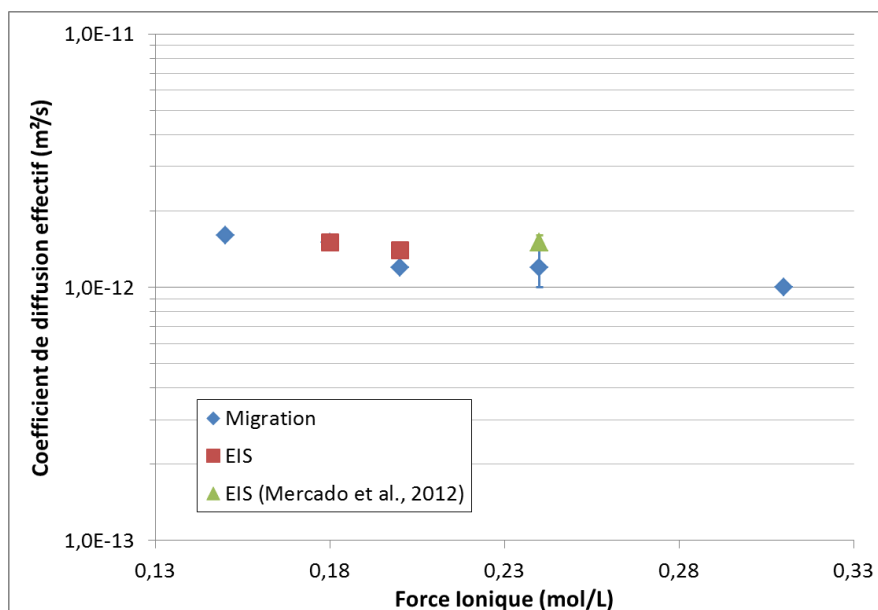


FIGURE 52 – BETON DE CEM-V - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN MIGRATION ET EN EIS EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE.

Enfin, au travers de cette étude, on arrive à la conclusion qu'il est possible de déterminer précisément le coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique au travers d'un matériau

poreux lorsque ce dernier est totalement saturé par une solution alcaline définie, quelle qu'elle soit (dans les limites d'alcalinité étudiées ici). Aucune variation majeure n'est imputable à une variation de la force ionique de la solution. Seule la dispersion du matériau, due à son hétérogénéité microstructurale, est responsable de ces variations.

Par conséquent, il a été décidé pour la suite d'utiliser la solution « médiane », à savoir la solution n°4, concentrée à  $100,0 \text{ mol.m}^{-3}$  en soude (NaOH) et en potasse (KOH), afin de réaliser des mesures en migration sous champ électrique constant pour les matériaux dont la solution porale caractéristique est inconnue ou indéterminable. Il s'agit de la même solution employée lors des essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée.

## **E. CHAMP ELECTRIQUE**

### **i. CONTEXTE ET MATERIAUX**

La quatrième étude présentée dans ce chapitre touche à l'influence de l'amplitude du champ électrique dans la détermination du coefficient de diffusion effectif d'un matériau cimentaire lorsque la technique de migration développée dans ce travail de thèse lui est appliquée.

Comme avancé au chapitre II et démontré par Lorente et al. (2007), le coefficient de diffusion effectif ne dépend pas de la valeur du champ électrique à laquelle il est déterminé, dans la mesure où l'interprétation de l'essai électrocinétique employé, quel qu'il soit, est faite avec le bon jeu d'équations (équation de Nernst-Planck et expression du champ électrique total dans les conditions aux limites et initiale adéquates), tout en prenant soin de vérifier qu'aucun effet Joule ne vienne s'ajouter. L'essai de migration sous champ électrique constant développé ici étant réalisé sur une durée n'excédant généralement pas une heure, un tel effet d'échauffement n'est pas attendu. Néanmoins, il est important de vérifier qu'une variation de la valeur du champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon n'induit pas de changement significatif dans la valeur du coefficient de diffusion effectif et si tel est le cas, il est nécessaire d'y donner une raison aussi bien d'ordre théorique que liée à l'instrumentation.

Pour cela trois formulations de matériaux cimentaires sont employées. Dans un premier temps, les deux bétons Andra, nommés Béton n°1 et Béton n°2, sont testés pour une gamme de champ électrique comprise entre 200 et  $600 \text{ V.m}^{-1}$ , la valeur de référence, pour un champ électrique de  $400 \text{ V.m}^{-1}$ , ayant d'ores et déjà été obtenue (voir partie VI.B.ii). Dans un second temps, trois échantillons de la formulation de mortier CEA sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant pour une gamme de champ électrique comprise entre 150 et  $900 \text{ V.m}^{-1}$ .

### **ii. BETONS ANDRA**

Les deux formulations de béton Andra sont d'ores et déjà saturées avec une solution alcaline définie en partie VI.B.i. Après avoir subi les tests en migration sous champ électrique à une amplitude

de  $400 \text{ V.m}^{-1}$  et les tests en spectroscopie d'impédance, les échantillons sont immergés dans leur solution de saturation à pression atmosphérique et à la température régulée du laboratoire. Nous avons à disposition trois échantillons de chaque formulation.

A l'aide de l'essai de migration sous champ électrique constant, développé dans ce travail de thèse, les mêmes échantillons de ces deux formulations de béton sont testés pour deux valeurs additionnelles de champ électrique, tout en suivant le même protocole de tests. Entre chaque nouvelle valeur de champ électrique, les solutions des compartiments anodique et cathodique sont intégralement renouvelées.

Le protocole original suivi pour le test de migration impose l'application d'un champ électrique aux bornes du matériau d'environ  $400 \text{ V.m}^{-1}$ . Pour les tests présentés au paragraphe VI.B.ii, le champ électrique appliqué est en moyenne de  $370 \text{ V.m}^{-1}$ , du fait de la dérive de la tension aux bornes de l'échantillon (montage non-asservi). Les deux amplitudes additionnelles appliquées sont respectivement environ 50% plus basse et 50% plus élevée. Les résultats sont présentés ci-dessous :

Champ Electrique appliqué	Coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{13}$	
	Béton n°1	Béton n°2
$370 \text{ V.m}^{-1}$	$4,7 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,9$
$200 \text{ V.m}^{-1}$	$4,7 \pm 0,3$	$3,7 \pm 1,2$
$620 \text{ V.m}^{-1}$	$4,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 1,2$

TABLE 30 – BETONS ANDRA - COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE.

Il apparaît clairement que pour la gamme de champs électriques testés, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée au travers des deux formulations de béton considérées ne dépend pas de l'amplitude de ce même champ électrique, comme énoncé théoriquement. Pour l'amplitude la plus importante, aucune évolution de la température, sur la durée d'application du champ électrique, n'a été relevée (température du laboratoire mesurée à  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

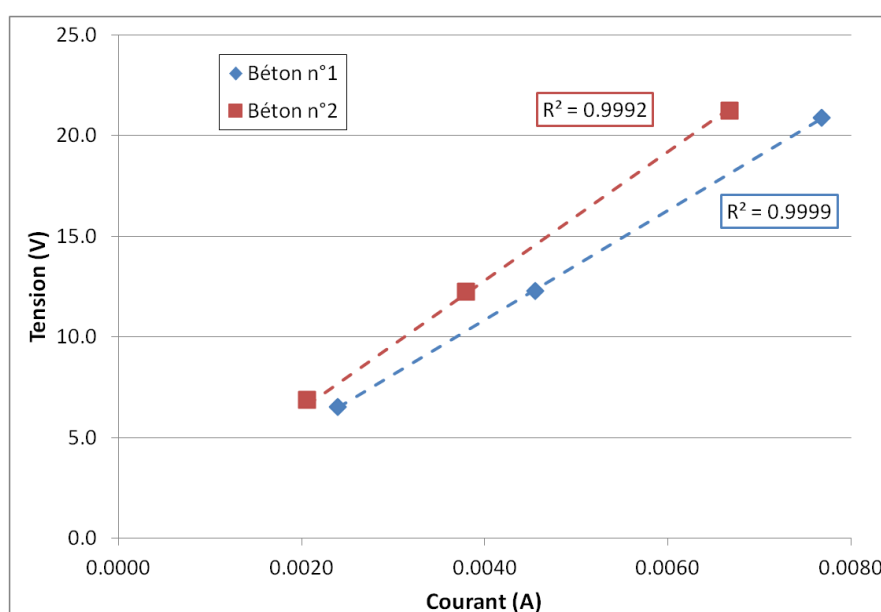


FIGURE 53 – BETONS ANDRA - TENSION AUX BORNES ET COURANT DANS LE CIRCUIT.

Pour les deux formulations de béton considérées, le comportement de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction du courant traversant le circuit est bien linéaire, présentant une corrélation très élevée dans les deux cas (voir figure ci-dessus). En accord avec l'équation (IV.23), on peut déduire que, sur la gamme de champ électrique étudiée, le béton n°1 se comporte comme une résistance électrique environ égale à  $2700 \Omega$  et le béton n°2 se comporte comme une résistance électrique environ égale à  $3200 \Omega$ .

### iii. MORTIER CEA

La deuxième formulation testée pour une gamme plus étendue de champ électrique est le mortier CEA. Trois des échantillons utilisés en partie VI.C sont conservés en immersion dans leur solution de saturation jusqu'à la réalisation des tests ici présentés. Seuls les trois échantillons initialement saturés à l'aide de la solution issue du travail de Codina et al. (2008) sont concernés par cette étude.

Environ 300 jours après leur saturation (début de la mise en contact avec la solution alcaline), les échantillons viennent à être testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant pour la gamme de valeurs de champ électrique choisie. L'amplitude du champ électrique la plus faible est fixée à  $133 \text{ V.m}^{-1}$ , soit une tension appliquée aux bornes d'un échantillon d'épaisseur environ 2 cm égale à 3 V. L'amplitude du champ électrique la plus élevée est fixée à  $930 \text{ V.m}^{-1}$ , soit une tension appliquée aux bornes de l'échantillon égale à 21 V. Les échantillons sont testés toujours en suivant le même protocole. A chaque nouvelle valeur du champ électrique appliqué, les solutions des compartiments anodique et cathodique sont intégralement renouvelées. Les échantillons sont testés par valeur croissante du champ électrique, chaque incrémentation du champ électrique correspondant à une augmentation de la tension de consigne aux bornes de l'échantillon de 3 V.

Les résultats, donnés pour le facteur de formation et le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée sous la forme d'une valeur moyenne sur les neuf tests réalisés à chaque valeur du champ électrique, sont résumés dans la table ci-après :

Champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )	Facteur de formation	$D_{e,\text{HTO}} (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \times 10^{13}$
133	$3603 \pm 164$	$6,8 \pm 0,5$
266	$3570 \pm 117$	$6,8 \pm 0,4$
399	$3527 \pm 104$	$6,9 \pm 0,4$
531	$3563 \pm 97$	$6,8 \pm 0,4$
664	$3561 \pm 82$	$6,9 \pm 0,3$
797	$3555 \pm 97$	$6,9 \pm 0,4$
930	$3556 \pm 95$	$6,9 \pm 0,4$

TABLE 31 – MORTIER CEA - FACTEURS DE FORME ET COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS POUR LA GAMME DE CHAMP ELECTRIQUE.

Il apparaît clairement que pour la gamme étendue de valeurs de champ électrique, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, et *a fortiori* le facteur de formation, ne dépend pas de l'amplitude de ce même champ électrique. Ce résultat, confirmant les attentes théoriques, s'accompagne d'une

absence d'effet Joule pour toute la durée de l'expérience et ce même pour les valeurs élevées de champ électrique.

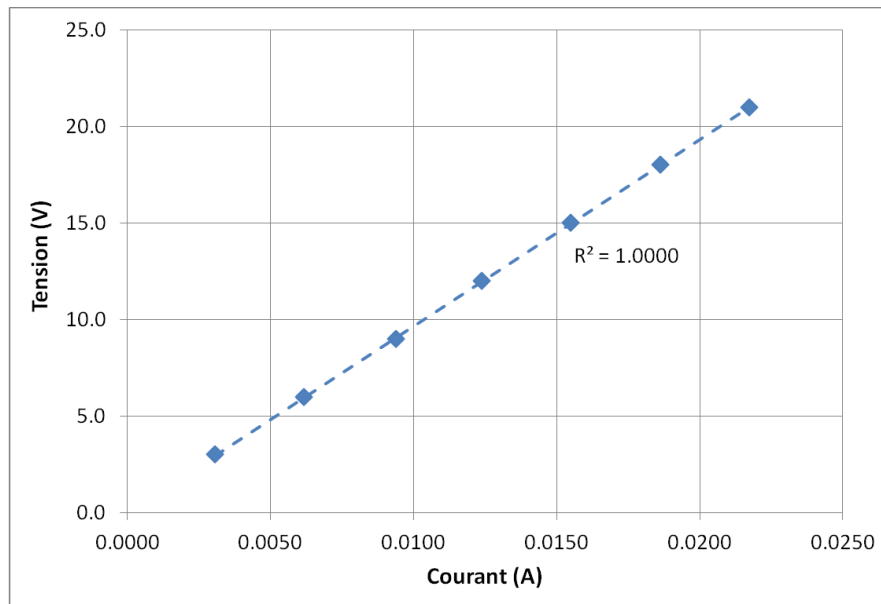


FIGURE 54 – MORTIER CEA - TENSION AUX BORNES ET COURANT DANS LE CIRCUIT.

Pour la formulation de mortier considérée, le comportement de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction du courant traversant le circuit apparaît ici aussi comme linéaire, présentant une corrélation très élevée (donnée égale à 1,0000). En accord avec l'équation (IV.23), on peut déduire que, sur la gamme de champ électrique étudiée, les échantillons de mortier CEA saturés avec la solution alcaline issue du travail de Codina et al. (2008) se comportent comme une résistance électrique environ égale à  $970 \Omega$  lorsque testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant.

## F. EN RESUME

Le chapitre VI de ce mémoire s'intéressait à l'impact de la conservation et des paramètres métrologiques lors de l'utilisation de l'essai de migration. Dans un premier temps, nous avons pu observer qu'une conservation du matériau dans un milieu à hygrométrie ambiante insuffisante après fabrication ne permet pas d'en extraire à terme une solution porale spécifique. La détermination du coefficient de diffusion effectif du matériau reste tout de même possible avec la technique de migration sous champ électrique constant. Dans un second temps il est apparu qu'une conservation du matériau pour une durée prolongée dans des conditions d'hygrométrie ambiante insuffisante peut être source de biais expérimentaux lors de l'utilisation de la technique de migration. La mise en place de phénomènes parasites dans la détermination du coefficient de diffusion effectif, telle qu'une reprise d'hydratation, fausse significativement les résultats obtenus. Dans un dernier temps, il a été vérifié qu'expérimentalement et en accord avec les définitions théoriques, le coefficient de diffusion effectif est indépendant de la force ionique de la solution de saturation et de l'amplitude du champ électrique appliqué, lors de l'utilisation de la technique de migration.





# **Chapitre VII.**

## **COMPARAISON MIGRATION - DIFFUSION**

## A. INTRODUCTION

La technique de migration sous champ électrique développée et présentée au cours des chapitres précédents permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif de toute espèce chimique, *via* la définition d'un facteur de formation, dans un intervalle de temps n'excédant pas quelques heures, ce qui constitue un avantage considérable comparée à la technique officielle de diffusion naturelle de l'eau tritiée.

Les deux techniques reposent initialement sur le même phénomène thermodynamique, la thermodynamique des systèmes irréversibles et isothermes (chapitre II). La grandeur *coefficient de diffusion*, qu'elle soit obtenue par l'application de la loi de Fick (équation II.14) pour l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée ou depuis l'équation de Nernst-Planck (équation II.13) pour l'essai de migration sous champ électrique, est une grandeur unique. Néanmoins, la détermination du coefficient de diffusion effectif depuis l'essai de migration sous champ électrique développé dans ce travail de thèse se fait selon un jeu d'hypothèses clairement définies (chapitre II et IV) dont il faut juger les limites.

Le chapitre qui suit a pour but de comparer ces deux techniques de détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée sur deux formulations de matériaux cimentaires présentant des caractéristiques microstructurales éloignées.

## B. PATE DE CIMENT A BASE DE CEM-V

### i. CONTEXTE DE L'ETUDE ET MATERIAU

Le premier point d'expérimentations abordé dans ce chapitre concerne la pâte de ciment à base de CEM-V. Les caractéristiques microstructurales de ce matériau, en termes de porosité, de distribution de la taille des pores et de la composition de la solution porale caractéristique, ont été détaillées en partie V.C.iv. L'étude réalisée ici consiste à comparer les valeurs de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée lorsqu'elles sont obtenues selon trois techniques : la spectroscopie d'impédance, dont le résultat est présenté par Mercado (2012), en migration sous champ électrique constant et en diffusion naturelle de l'eau tritiée.

D'un point de vue théorique, le coefficient de diffusion effectif ne dépend pas de la technique de détermination, dans la mesure où cette dernière est appliquée et interprétée dans les conditions adéquates (Lorente et al., 2007). L'intérêt de la technique de migration développée dans ce travail de thèse réside principalement dans une détermination grandement accélérée de la valeur du coefficient de diffusion effectif, qui ne nécessite alors plus que quelques heures (quelques jours si l'on tient compte de l'étape préalable de saturation), contrairement aux plusieurs mois voire années nécessaires à la technique de diffusion naturelle à l'eau tritiée. Les fondements théoriques et les hypothèses émises et liés à l'essai de migration (parties II.F.iv et IV.B.iv) constituent les limites de cette égalité.

La pâte de ciment de CEM-V joue le rôle de matériau de référence afin de réaliser cette comparaison. Elle présente une porosité accessible à l'eau élevée (pour rappel,  $p = 31,0 \%$ ) et une distribution de taille de pores, pour l'essentiel, inférieure à 20 nm. Le mélange pur entre l'eau et le ciment CEM-V qui constitue cette pâte offre une hétérogénéité de la phase solide simple. La mesure en EIS, donnée par Mercado (2012) dans son mémoire de thèse, amène, pour le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et par application de l'équation (IV.24), le résultat suivant :  $D_{e,H_2O} = 3,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## ii. PROTOCOLE SUIVI

Afin de comparer les deux techniques de détermination du coefficient de diffusion effectif de notre formulation de matériau, quatre échantillons sont découpés depuis la carotte dont le diamètre est égal à 28 mm (voir chapitre V). Deux échantillons d'une épaisseur environ égale à 8 mm sont utilisés pour les essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée. Deux échantillons, d'une épaisseur environ égale à 2 cm, sont utilisés pour les tests en migration sous champ électrique constant.

On considère aussi ici que les échantillons sont totalement saturés à l'aide de leur solution porale, à savoir la solution n°3, comme définie dans la table 11 au chapitre V de ce document.

Les deux échantillons servant aux essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée sont dans un premier temps séchés dans une étuve à 45°C, jusqu'à obtention d'une masse constante, puis de nouveau saturés à l'aide de la solution concentrée à  $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  en NaOH et KOH en suivant le protocole en deux étapes précédemment utilisé. Les essais de diffusion sont menés de façon à ce que l'activité en tritium liquide initialement introduite dans le compartiment amont dérive au cours du temps, cette dérive étant due à la fois à la décroissance radioactive naturelle de l'espèce et à la consommation de tritium depuis le compartiment amont vers le compartiment aval. Dans le même temps, le volume complet de solution dans le compartiment aval est renouvelé régulièrement, en accord avec le protocole donné au chapitre III de ce document. Les essais de diffusion naturelle à l'eau tritiée sont arrêtés après 266 jours de mesure.

Les deux échantillons servant en migration sous champ électrique constant, étant considérés comme déjà saturés à l'aide d'une solution alcaline de composition définie, viennent être testés avec cette dernière technique, à raison de trois tests d'une heure chacun, toujours séparés du suivant par une période dite de repos d'au moins trois heures. Les échantillons sont ensuite séchés dans la même étuve à 45°C, jusqu'à obtention d'une variation relative de masse inférieure à 0,05%, puis saturés à l'aide de la même solution que celle employée lors des essais en diffusion naturelle (soit la solution n°4 dans la table 25) et selon la technique en deux étapes et cela pour une durée de deux semaines. Leur coefficient de diffusion effectif est, à nouveau, déterminé à l'aide de la technique de migration électrique, dans le respect du protocole de répétabilité connu.

## iii. ESSAIS EN MIGRATION

Comme avancé au paragraphe précédent, deux séries de tests à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant sont réalisées sur les deux échantillons disponibles de la formulation de pâte de ciment de CEM-V. Dans les deux cas, l'appareillage employé pour les mesures en migration repose sur le montage où la tension aux bornes de l'échantillon à tester est fixée grâce à l'asservissement de la tension délivrée par le générateur et le courant traversant le circuit laissé libre (voir partie IV.B.iv).

Dans un premier temps, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée pour les deux échantillons saturés à l'aide de leur solution porale caractéristique (solution dite n°3) est calculé comme étant la moyenne sur l'ensemble des tests réalisés (deux échantillons, trois tests par échantillon, soit six valeurs), avec une incertitude égale à plus ou moins deux fois l'écart type sur l'ensemble de ces valeurs :

- Pour la solution n°3 en migration sous champ électrique constant, la pâte de ciment donne  $D_{e,HTO} = 2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dans un second temps, les échantillons sont séchés dans une étuve à une température n'excédant pas les 45°C, afin d'éviter toute modification de la microstructure (Gallé, 2001). Les deux éprouvettes sont ensuite saturées à l'aide de la solution n°4 selon la technique sous vide en deux étapes, pour une durée de deux semaines. Le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée pour la formulation de pâte lorsque saturée avec cette solution alcaline obtenu avec la méthode de migration sous champ électrique constant est ici donné comme étant à nouveau égal à la moyenne sur l'ensemble des tests réalisés (au nombre de six) avec une incertitude égale à plus ou moins deux fois l'écart type sur l'ensemble de ces valeurs :

- Pour la solution n°4 en migration sous champ électrique constant, la pâte de ciment donne  $D_{e,HTO} = 3,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il apparaît que pour les deux solutions alcalines employées, le coefficient de diffusion effectif obtenu à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant présente une bonne corrélation. Dans le même temps, Mercado (2012) a déterminé le coefficient de diffusion effectif de la même formulation de pâte de ciment à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance pour des échantillons totalement saturés avec la solution porale caractéristique (solution n°3) :

- Pour la solution n°3 en EIS, la pâte de ciment donne  $D_{e,HTO} = 3,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les trois valeurs de coefficients de diffusion effectifs obtenues avec deux solutions de saturation différentes et deux techniques accélérées différentes montrent une très bonne corrélation.

## iv. ESSAIS EN DIFFUSION NATURELLE

L'essai en diffusion naturelle à l'eau tritiée est réalisé pour cette formulation de pâte de ciment sur deux échantillons, préalablement découpés à une épaisseur d'environ 8 mm comme imposée par la norme (voir partie III.B.i). Ces derniers sont totalement saturés à l'aide de la solution alcaline correspondant à la solution n°4 en table 25, après avoir subi un séchage à 45°C.

A intervalles réguliers, cinq prélèvements d'un volume environ égal à 2 mL sont réalisés dans le compartiment aval de chacune des deux cellules employées. L'activité en tritium du compartiment est ensuite déterminée à l'aide de la technique de scintillation liquide (voir Annexe 1). L'activité cumulée  $Q$  mesurée au cours du temps dans le compartiment aval s'obtient selon l'équation (III.1) ou, dans le cas où un renouvellement du volume complet de solution a été réalisé à l'échéance précédente, selon l'équation (III.2). Les renouvellements de solution sont menés à raison de tous les six mois d'essai de diffusion ou lorsque l'activité mesurée dépasse 1 % de l'activité initialement introduite dans le compartiment amont.

De même, à intervalles réguliers, trois prélèvements d'un volume environ égal à 0,5 mL sont réalisés dans le compartiment amont de chacune des deux cellules de diffusion. L'activité de ce compartiment vient être déterminée à l'aide de la même technique de scintillation liquide (Annexe 1). Il a été décidé, dans ces essais de diffusion, qu'aucun réajustement de l'activité du compartiment amont ne serait effectué. Cette dernière dérive donc selon deux phénomènes distincts, à savoir la décroissance radioactive naturelle du tritium initialement introduit dans le compartiment, traduit par l'équation (III.17), et par consommation de tritium lors du transfert de matière depuis le compartiment amont jusque dans le compartiment aval, elle-même donnée par la relation (III.31). L'activité en tritium initialement introduite est estimée à  $36,1 \text{ GBq.m}^{-3}$ . En fin d'essai, elle est d'environ  $34,7 \text{ GBq.m}^{-3}$ .

Les deux essais de diffusion sont arrêtés après 266 jours d'expérimentation. A l'aide du modèle numérique développé dans ce travail de thèse, permettant une résolution du système composé des équations (III.4), (III.6), (III.17), (III.20) et (III.31), et détaillé en Annexe 2, on détermine les valeurs optimisées, c'est-à-dire donnant un écart minimal entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales du cumul d'activité dans le compartiment aval, pour le couple coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée – porosité accessible.

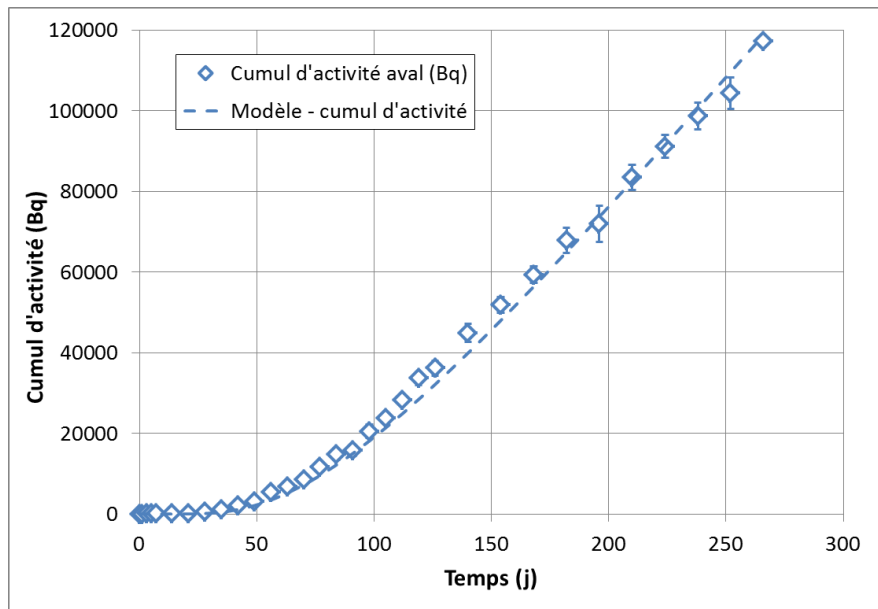


FIGURE 55 – PATE DE CIMENT DE CEM-V - CUMUL D'ACTIVITE MOYEN AU COURS DU TEMPS.

La figure ci-dessus présente le cumul d'activité dans le compartiment aval au cours du temps moyenné sur les deux échantillons testés de cette formulation de pâte de ciment. Les incertitudes affichées correspondent, quant à elle, à deux fois l'écart type sur cette valeur moyenne. On obtient comme résultats, à l'aide du modèle numérique :

- Un coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée :  $D_{e,HTO} = 1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Une porosité accessible :  $p = 27,5 \%$ .

La porosité accessible déduite, *via* le modèle numérique, des essais de diffusion naturelle à l'eau tritiée s'avère inférieure à la valeur obtenue par Mercado (2012), égale à 31,0 %, à l'aide d'un essai de porosité accessible à l'eau selon la norme française associée, de référence NF P18-459. Cette différence peut être expliquée par la présence d'une fraction non-négligeable de porosité non-interconnectée dans les corps d'épreuve utilisés, porosité ne participant alors pas au processus de transfert du tritium liquide.

Dans le même temps, le modèle numérique apporte une très bonne corrélation avec les données expérimentales d'activité du compartiment amont au cours du temps. Les valeurs expérimentales et la courbe modélisée au cours du temps sont données dans la figure ci-après.

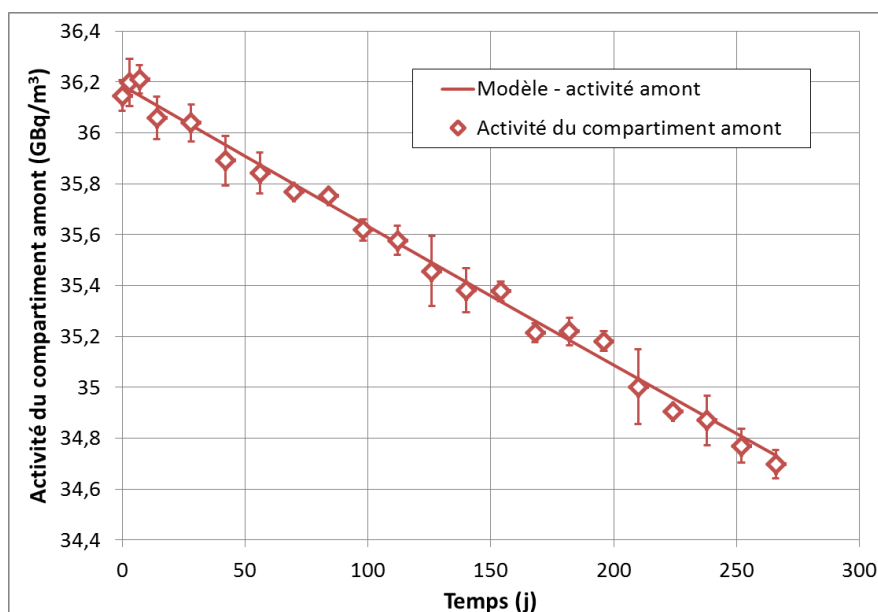


FIGURE 56 – PATE DE CIMENT DE CEM-V - ACTIVITE DU COMPARTIMENT AMONT AU COURS DU TEMPS.

Les deux courbes présentent un coefficient de corrélation environ égal à 0,9933.

#### V. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux obtenus au cours des paragraphes précédents mettent en avant une conclusion importante.

Sur le matériau étudié dans cette partie, à savoir une pâte de ciment de CEM-V, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée lorsque déterminé à l'aide d'une technique accélérée s'avère deux à trois fois plus élevé que le coefficient de diffusion effectif déduit de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée. En effet, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée obtenu en migration sous champ électrique, considéré comme la moyenne sur les valeurs calculées pour les deux solutions de saturation employées, est égal à  $3,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à environ 2,6 fois la valeur extraite des essais de diffusion.

	Coefficient de diffusion effectif $D_{e,HTO} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \times 10^{12}$
Migration sous champ électrique constant	$3,1 \pm 0,6$
Spectroscopie d'impédance (Mercado, 2012)	$3,4 \pm 0,3$
Diffusion naturelle à l'eau tritiée	$1,2 \pm 0,2$

TABLE 32 – PATE DE CIMENT DE CEM-V - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS SELON LES TROIS TECHNIQUES DE DETERMINATION.

La même conclusion est faite pour la technique de spectroscopie d'impédance, puisque le coefficient de diffusion effectif obtenu *via* cette dernière est très bien corrélé à la valeur obtenue en migration sous champ électrique constant (voir Table ci-dessus).

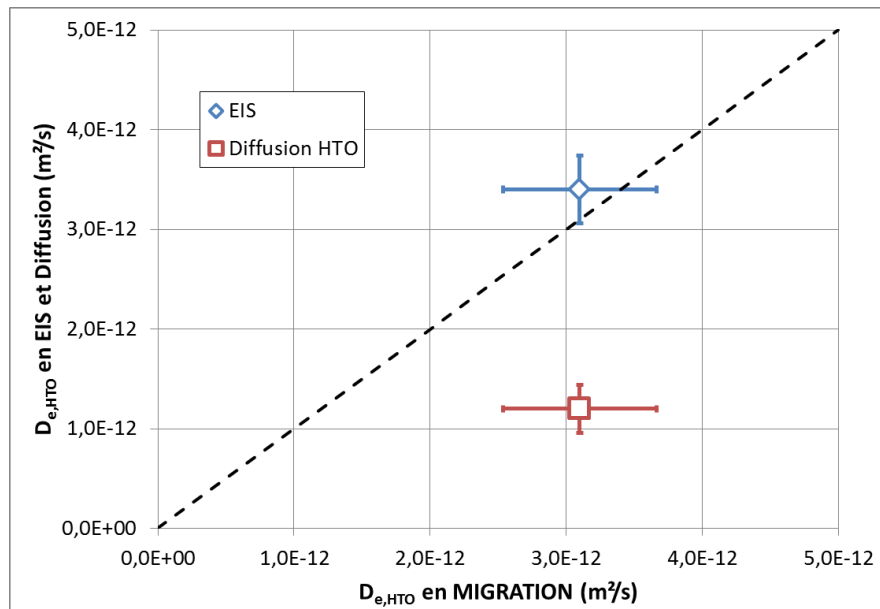


FIGURE 57 – PÂTE DE CIMENT DE CEM-V - COMPARAISON DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS OBTENUES AVEC LES TROIS TECHNIQUES.

La pâte de ciment présente une distribution de taille de pores très fine (voir partie V.C.iv), du fait de sa formulation (association simple d'eau et de ciment), tout en ayant une porosité accessible à l'eau élevée (pour rappel,  $p = 31,0 \%$ ). Cette distribution est majoritairement comprise entre des pores de diamètre égal à 3 nm et des pores de diamètre égal à 20 nm. Une répartition de porosité d'échelle réduite peut être à l'origine de la différence observée entre les deux techniques principales utilisées, que sont la migration sous champ électrique constant et la diffusion naturelle à l'eau tritiée. Dans le cas de pores de petite taille, les effets de double couche électrique dus aux charges superficielles, que l'on a initialement négligés, produisent une séparation des ions de polarité opposée dans la phase liquide.

Une description du transfert de matière reposant alors sur la loi de Nernst-Planck (équation II.12), l'écriture d'un champ électrique transverse (équation II.22) et la définition du facteur de formation *via* la loi de Nernst-Einstein (équations II.36 et II.37) n'est pas suffisante et ne permet plus l'obtention du coefficient de diffusion effectif comme étant une grandeur physico-chimique unique du matériau poreux saturé.

## C. BETON DE HAUT CONFINEMENT

### i. MATERIAU ET PROTOCOLE SUIVI

Le matériau qui nous intéresse ensuite est le béton dit de « haut confinement ». Ce béton provient d'un carottage, réalisé à sec, d'une coque d'un colis de déchets radioactifs de type FMA-VC. Trois échantillons seulement de cette formulation de béton sont à disposition au LECD.

Comme détaillé au chapitre V, ces trois échantillons ont tout d'abord été testés, en préalable de ce travail de thèse, selon la technique de diffusion naturelle à l'eau tritiée pour une durée



approchant les 1500 jours. A la fin de cette période, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 45°C afin de déterminer la porosité accessible à l'eau et la masse volumique de la formulation, en accord avec la norme française associée (NF P18-459, 2010). Enfin, ces échantillons sont saturés, en accord avec le protocole défini, pour ensuite être testés à l'aide de la technique de migration. D'une façon similaire au travail réalisé sur la pâte de ciment de CEM-V, l'étude réalisée sur les trois échantillons disponibles de ce béton de haut confinement consiste à comparer les valeurs de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée lorsqu'ils sont obtenus avec les deux techniques nommées précédemment : la diffusion naturelle à l'eau tritiée et la migration sous champ électrique constant.

Bien que la distribution de la taille de pores de cette formulation de béton soit inconnue, en regard de ces propriétés diffusives (exposées aux paragraphes suivants), on peut s'attendre à une répartition similaire à celle obtenue sur la pâte de ciment ou voire présentant des diamètres plus réduits. Dans le même temps, la porosité accessible à l'eau de ce béton est de façon très significative inférieure à celle de la pâte (ici  $7,5 \pm 1,2$  % et 31,0 % pour la pâte de ciment de CEM-V).

Les essais en diffusion naturelle menés sur les trois échantillons de cette formulation de béton de haut confinement ont débuté au mois de mars 2008. Les échantillons présentent une épaisseur comprise entre deux et trois centimètres. D'une façon analogue aux essais menés sur la pâte de ciment de CEM-V, il a été décidé de laisser l'activité du compartiment amont diminuer au cours du temps, que ce soit par décroissance radioactive naturelle ou par consommation du tritium lors du transfert de matière jusque dans le compartiment aval. A intervalles réguliers, des prélèvements de volume constant, respectivement égaux à 2 mL dans le compartiment aval et égaux à 0,5 mL dans le compartiment amont, ont été réalisés et l'activité en tritium qu'ils contiennent a été calculée à l'aide de la technique de scintillation liquide détaillée en Annexe 1. Le volume de solution prélevé dans le compartiment aval a été remplacé à l'aide d'une solution alcaline de composition identique à celle initialement introduite et libre de tout tritium. Le volume de solution dans le compartiment amont est complété à l'aide d'une solution alcaline de composition identique à celle initialement introduite. Elle présente une activité en tritium initiale identique à celle utilisée dans le compartiment amont et son évolution temporelle n'était assujettie qu'à la décroissance radioactive naturelle de l'espèce. En pratique, un volume supplémentaire et suffisant pour la durée de l'essai a été préparé en même temps et dans les mêmes conditions que le volume de solution nécessaire au remplissage du compartiment amont. Ces réajustements de l'activité du compartiment amont ont été pris en compte par le modèle numérique utilisé *a posteriori* pour la détermination du coefficient de diffusion effectif et de la porosité. Les essais ont été arrêtés après 1478 jours d'expérimentation.

En fin d'essai de diffusion, les échantillons ont été sortis de leur cellule de diffusion, puis séchés dans une étuve à une température n'excédant pas les 45°C. On considère que ces derniers sont secs lorsque deux mesures de masse successives, séparées par une période d'au moins 24 heures, présentent une variation relative inférieure à 0,05 %. Le séchage des éprouvettes, après leur sortie des cellules de diffusion, a duré 104 jours.

Les trois échantillons ont été ensuite placés dans des enceintes scellées afin de les saturer totalement avec une solution alcaline de composition définie. Le protocole de saturation repose sur la technique en deux étapes définie en partie V.D.ii et s'étend sur deux semaines. En accord avec les

résultats obtenus sur les bétons de CEM-I et de CEM-V (voir partie VI.D), la solution de saturation choisie est la solution suivante :

Espèce ionique	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	100,0	100,0	200,0

TABLE 33 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - COMPOSITION DE LA SOLUTION DE SATURATION.

A la fin de l'étape de saturation et comme indiquée dans la norme française NF P18-459, la porosité accessible à l'eau est calculée pour la formulation de béton de haut confinement.

Enfin, les trois échantillons sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant. Les deux compartiments, anodique et cathodique, sont remplis d'une solution alcaline de même composition que celle utilisée pour la phase de saturation (Table 33). Chaque échantillon est testé à trois reprises, chaque test n'excédant pas une durée d'une heure et étant séparé du suivant par une période de repos d'au moins trois heures. L'appareillage employé pour les relevés de tension aux bornes de l'échantillon et de courant traversant le circuit correspond à nouveau au montage dit « asservi ».

## ii. ESSAIS EN DIFFUSION NATURELLE ET POROSITE ACCESSIBLE

La technique de diffusion naturelle de l'eau tritiée, en accord avec le protocole défini au paragraphe III.B.i et repris plus haut, a été appliquée aux trois échantillons de ce béton dit de « haut confinement ». L'essai a duré 1478 jours. Au bout de cette période, à l'aide du modèle numérique et sur la base des valeurs expérimentales du cumul d'activité dans le compartiment aval, on extrait le couple de valeurs optimisées coefficient de diffusion effectif – porosité accessible. A nouveau, on entend par valeurs optimisées, le couple permettant une minimisation des écarts entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales du cumul d'activité sur toute la durée des tests.

Les cumuls d'activité au cours du temps pour les trois échantillons sont présentés sur la figure suivante :

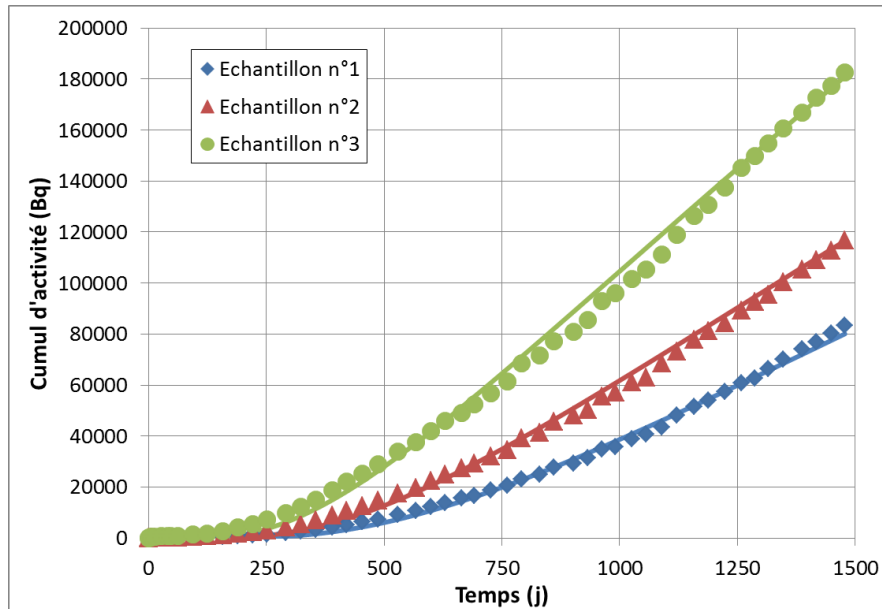


FIGURE 58 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - CUMULS D'ACTIVITE DANS LE COMPARTIMENT AVAL.

On en déduit alors les valeurs suivantes :

- Pour l'échantillon n°1, d'épaisseur environ 3,1 cm,  $D_{e,HTO} = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $p = 6,7 \%$ ,
- Pour l'échantillon n°2, d'épaisseur environ 2,8 cm,  $D_{e,HTO} = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $p = 7,0 \%$ ,
- Pour l'échantillon n°3, d'épaisseur environ 2,2 cm,  $D_{e,HTO} = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $p = 7,2 \%$ .

Le coefficient de diffusion moyen pour la formulation de béton, donné à plus ou moins deux fois l'écart type, est égal à  $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , avec une porosité moyenne, sous le même format, égale à  $7,0 \pm 0,5 \%$ .

Dans le même temps, on notera que le modèle numérique prenant en compte l'évolution de l'activité du compartiment amont présente une très bonne corrélation avec les relevés expérimentaux d'activité dans ce même compartiment.

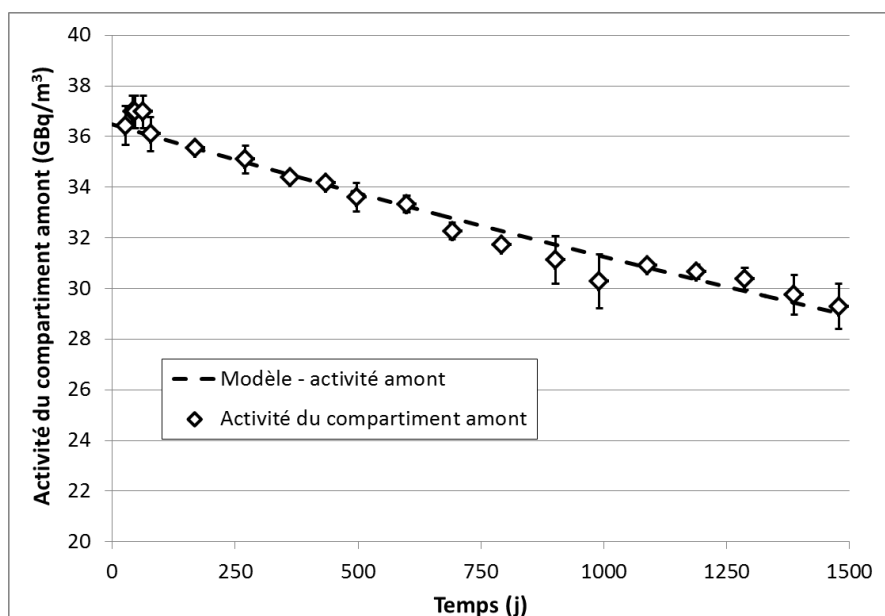


FIGURE 59 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - ACTIVITE DU COMPARTIMENT AMONT AU COURS DU TEMPS.

L'activité modélisée du compartiment amont et les valeurs expérimentales calculées au cours du temps présentent un coefficient de corrélation d'environ 0,9801.

La détermination de la porosité accessible à l'eau, selon la norme française NF P18-459 (2010), à une température limitée de 45°C et pour une durée de saturation satisfaisante, apporte une valeur moyenne de  $7,5 \pm 1,2$  %. Il apparaît alors que la porosité accessible de la matrice cimentaire lorsqu'elle est obtenue expérimentalement dans des conditions adaptées est identique à la porosité accessible, lorsque déduite de l'essai de diffusion naturelle ; ceci est vrai lorsque lui-même est interprété avec le système d'équations adéquates. Sur la formulation de béton considérée dans cette partie, la porosité non-interconnectée et donc non-participative au transfert de tritium liquide constitue une fraction négligeable de la porosité accessible à l'eau.

### iii. ESSAIS EN MIGRATION

Après séchage à 45°C puis saturation avec la solution alcaline donnée dans la table 33, les trois échantillons disponibles sont testés à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant.

A nouveau, chaque échantillon est testé à trois reprises. Chaque test soumet l'échantillon à un champ électrique, stabilisé à l'aide de l'asservissement en tension du montage, d'une amplitude égale à  $400 \text{ V.m}^{-1}$ .

La valeur de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée de chaque échantillon correspond à la moyenne sur les trois tests réalisés par échantillon, à laquelle on associe une incertitude égale à deux fois l'écart type sur cette moyenne, dans la mesure où elle reste inférieure à l'incertitude d'un essai de migration sous champ électrique constant (elle-même déterminée par l'équation IV.28). Pour chaque échantillon, on calcule les valeurs suivantes :

- Pour l'échantillon n°1,  $D_{e,HTO} = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Pour l'échantillon n°2,  $D_{e,HTO} = 9,9 \pm 0,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Pour l'échantillon n°3,  $D_{e,HTO} = 9,5 \pm 0,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La formulation de béton de haut confinement présente un coefficient de diffusion effectif moyen, lorsque déterminé à l'aide de la technique de migration, égal à  $9,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### iv. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

La comparaison réalisée ici sur le béton dit de « haut confinement », issu de l'enveloppe externe d'un colis de déchets radioactifs de type FMA-VC, entre la technique de migration sous champ électrique constant et la méthode de diffusion naturelle à l'eau tritiée amène une conclusion sensiblement identique à celle obtenue sur la formulation de pâte de ciment précédente.

Dans le cas de ce béton, le coefficient de diffusion effectif de chaque échantillon déduit de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée, mené sur près de 1500 jours, apparaît cinq à six fois inférieur à la valeur calculée depuis les tests en migration sous champ électrique constant (voir table 34).

		Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3
Diffusion naturelle	$D_{e,HTO} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	Porosité	6,7 %	7,0 %	7,2 %
Migration	$F_F$	$2391 \pm 113$	$2469 \pm 117$	$2557 \pm 110$
	$D_{e,HTO} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$	$9,9 \pm 0,7 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \pm 0,6 \cdot 10^{-13}$
Porosité accessible à l'eau – NF P18-459 (2010)		$7,5 \pm 1,2 \%$		

TABLE 34 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS ET POROSITES SELON LA TECHNIQUE DE DETERMINATION EMPLOYEE.

Dans le même temps, la porosité optimisée de chaque échantillon disponible, par application du modèle numérique sur les valeurs expérimentales du cumul d'activité dans le compartiment aval, montre une très bonne corrélation avec la porosité accessible de la formulation déterminée expérimentalement avant la réalisation des tests en migration, par séchage et re-saturation de ces mêmes échantillons. Cet accord permet de confirmer le fait que les deux techniques de détermination du coefficient de diffusion effectif ont été appliquées dans les mêmes conditions de saturation des corps d'épreuve, considérée comme maximale. Autrement dit, la phase liquide au sein de laquelle le transfert de matière se produit, qu'il soit dû au gradient de concentration en eau tritiée ou qu'il soit dû aux ions sous l'influence d'un champ électrique, occupe un volume poral constant.

Bien que la distribution de la taille de pores de cette formulation de béton soit inconnue, sa faible porosité accessible à l'eau et sa haute capacité de confinement (i.e. sa faible valeur de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée déterminé avec l'essai de référence) nous laissent

penser qu'elle présente majoritairement des diamètres de pores de très petite taille (entendre inférieur à 10 nm). De façon analogue à l'interprétation faite sur la pâte de ciment de CEM-V, la divergence observée dans les valeurs de coefficient de diffusion effectif entre les techniques naturelle et électrocinétique porte à croire que, dans cette gamme de pores de faible diamètre, l'hypothèse de trop faible amplitude de la double couche électrique n'est plus valide.

#### D. CONCLUSIONS SUR LA COMPARAISON MIGRATION – DIFFUSION

Les deux formulations de matériaux cimentaires considérés dans ce chapitre, à savoir la pâte de ciment de CEM-V et le béton de haut confinement, ont permis de comparer les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée lorsque ce dernier est obtenu avec les deux techniques d'intérêt, l'essai normé de diffusion naturelle et l'essai de migration sous champ électrique constant, développé dans ce travail de thèse.

Il est apparu que pour ces deux formulations, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée est significativement supérieur, lorsqu'il vient être déterminé par la technique de migration, à la valeur obtenue avec l'essai en diffusion naturelle. Cette divergence des valeurs est d'autant plus prononcée pour le béton de haut confinement, présentant une porosité accessible à l'eau très faible comparée à celle déterminée sur la pâte de ciment de CEM-V (voir Figure 60).

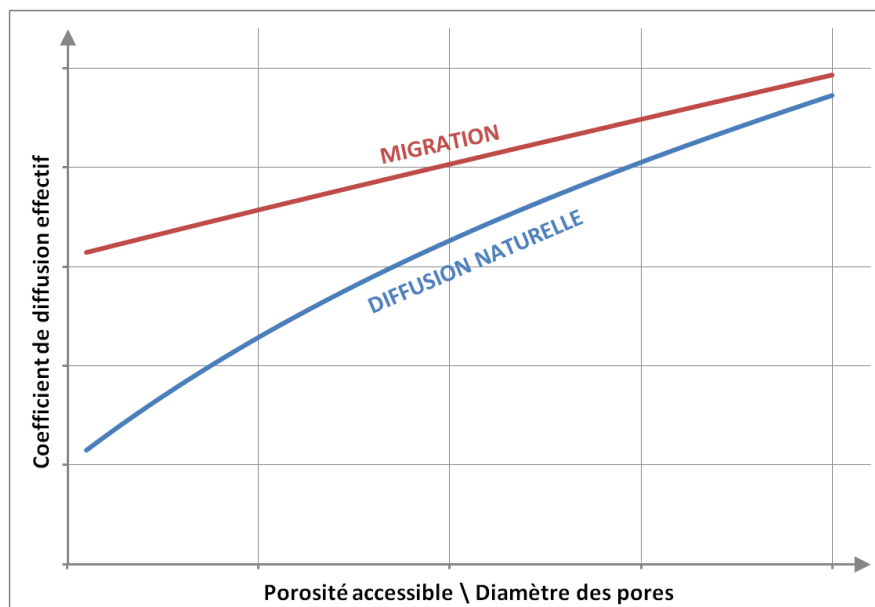


FIGURE 60 – DIVERGENCE ENTRE MIGRATION ET DIFFUSION.

Au regard de ces résultats et des conditions selon lesquelles l'essai de migration est interprété, on peut prédire que la divergence entre les deux techniques est fonction non seulement de la porosité accessible à la phase liquide, mais aussi fonction de la distribution de la taille pores (en première approximation, on pourra parler du diamètre moyen). Plus ce couple présente des valeurs faibles, plus l'écart, entre le résultat obtenu en migration et la valeur obtenue en diffusion naturelle, augmente.

Bien que les conditions expérimentales de réalisation des mesures à l'aide de la technique de migration sous champ électrique soient toujours d'actualité, essentiellement au travers d'une absence de gradients concentrations entre l'échantillon saturé et les compartiments juxtaposés (remplissage avec une solution identique et durée d'essai courte), la relation (II.24) donnant le potentiel électrique comme une grandeur unidimensionnelle et traversant de part en part l'échantillon, n'est plus satisfaisante. L'adjonction des effets de double couche électrique, en première hypothèse supposés comme absent ou tout du moins négligeable, introduit un champ électrique non-aligné avec le sens du transfert de matière, ce dernier étant dû à la dissociation de la paire ion – contre-ion à proximité de la surface chargée du pore et dont l'expression doit compléter l'expression du champ électrique total.

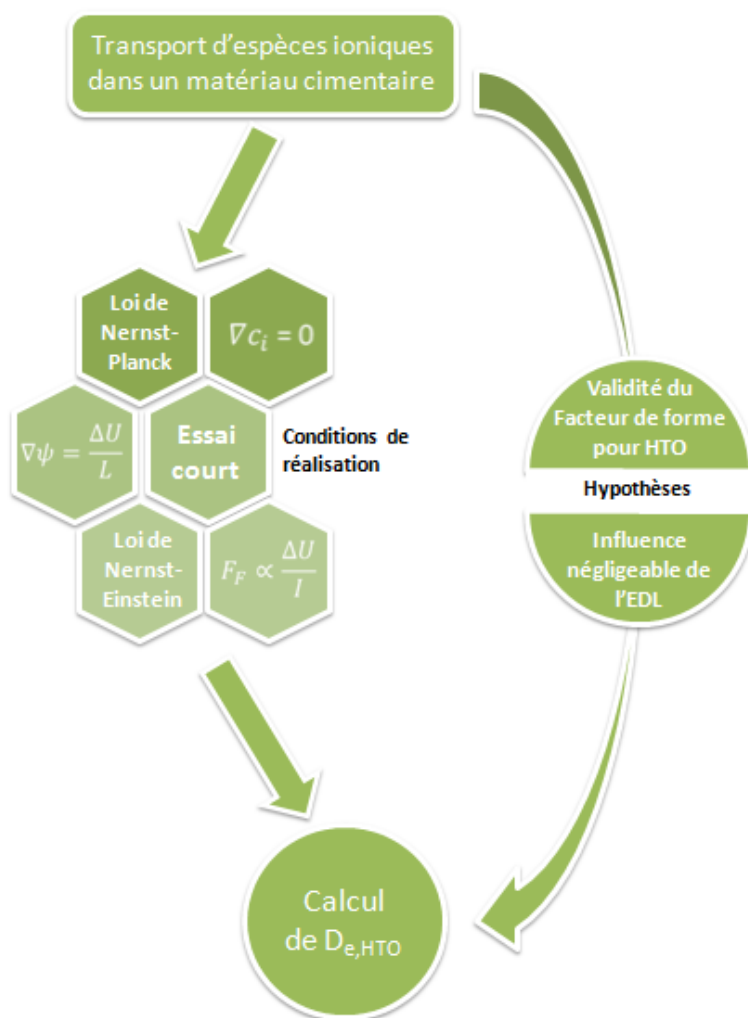


FIGURE 61 – PROTOCOLE ET HYPOTHESES POUR LA TECHNIQUE DE MIGRATION.

Enfin, il serait aussi justifié de remettre en cause la validité de notre seconde hypothèse, donnée par l'équation (IV.24). L'applicabilité de la définition du facteur de formation, depuis la loi de Nernst-Einstein (équation II.35), à la molécule d'eau tritiée HTO repose sur le fait que cette dernière présente des dimensions similaires aux espèces chimiques ioniques impliquées dans notre essai, à savoir essentiellement le sodium, le potassium et l'ion hydroxyde. Dans la mesure où le facteur de formation est considéré un descripteur adimensionnel des propriétés topologiques du réseau poreux

de notre matériau cimentaire, l'adjonction des effets de double couche électrique incite à penser que les ions traversant le matériau lors de l'essai de migration sous champ électrique ne « voient » pas le même réseau poreux que la molécule d'eau tritiée traversant ce même matériau lors de la diffusion naturelle. Pour exemple, dans le cas des matériaux argileux, du fait de la présence d'une double couche électrique d'amplitude significativement plus importante, une porosité dite « effective » est définie selon que l'espèce chimique transportée est un cation ou un anion (voir Muurinen et al., 1998 ou encore Jougnot et al., 2009).



# **Chapitre VIII.**

## **ÉTUDE SUR LE REGIME TRANSITOIRE**

## A. INTRODUCTION

Dans ce travail de thèse, principalement deux techniques permettant la détermination de la grandeur *coefficient de diffusion effectif* d'un matériau cimentaire totalement saturé sont employées et détaillées. La technique de migration sous champ électrique constant fait l'objet d'un protocole clairement établi (chapitre IV) et mis à l'épreuve sur divers matériaux et dans diverses conditions (chapitre VI).

La technique officiellement reconnue, reposant sur le transfert naturel, par gradient de concentration, de tritium sous sa forme liquide présente un handicap majeur, à savoir le temps d'expérimentation minimal afin d'en retirer la valeur du coefficient de diffusion effectif. Ce temps, correspondant à l'atteinte du régime permanent du phénomène, varie entre plusieurs mois à, comme dans le cas des matrices de haut confinement, plusieurs années. Il pourrait sembler intéressant d'évaluer notre résultat en avance de phase, à savoir dans le régime transitoire du transfert de matière ici considéré.

Le chapitre qui suit a pour but d'inspecter l'influence sur les valeurs du coefficient de diffusion effectif et de la porosité accessible lors d'une détermination de ces dernières dans le régime transitoire d'un essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée.

## B. CONTEXTE ET ESSAIS DE DIFFUSION

L'étude présentée dans ce chapitre touche particulièrement à l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée. Comme mis en avant au chapitre III de ce document, l'extraction du coefficient de diffusion effectif et de la porosité depuis la courbe de cumul d'activité dans le compartiment aval ne se fait généralement que lorsque le régime permanent est atteint, représenté par un comportement linéaire en fonction du temps. Le processus mis en jeu ici, à savoir le transfert naturel de matière au travers d'une éprouvette poreuse, requiert plusieurs mois voire plusieurs années avant d'atteindre un tel régime permanent. L'intérêt de la technique de migration développée dans ce mémoire de thèse est de réduire de façon drastique le temps nécessaire à l'obtention d'un coefficient de diffusion effectif. Il est intéressant aussi d'inspecter l'impact que peut avoir une détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de la porosité avant l'atteinte du régime permanent de notre essai de diffusion, dans son régime transitoire.

La partie qui suit s'intéresse à cinq essais de diffusion au tritium d'ores et déjà présentés dans les parties précédentes, à savoir les trois essais de diffusion menés sur le béton de haut confinement et deux essais de diffusion sur le mortier CEA. De ces essais ont déjà été extraits les coefficients de diffusion effectif de l'eau tritiée et la porosité accessible respectivement au bout de 1478 jours de mise en diffusion pour le béton de haut confinement et au bout de 253 jours de mise en diffusion pour le mortier CEA. Pour le béton de haut confinement, ces valeurs sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Béton de haut confinement		Durée de l'essai de diffusion = 1478 jours	
	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3
$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Porosité	6,7 %	7,0 %	7,2 %

TABLE 35 - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS ET POROSITES EN FIN D'ESSAI DE DIFFUSION - BETON DE HAUT CONFINEMENT.

Pour le mortier CEA, les résultats, en termes de coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de la porosité, sont donnés dans la table 36.

Mortier CEA		Durée de l'essai de diffusion = 253 jours	
	Echantillon n°1	Echantillon n°2	
$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	
Porosité	20,5 %	19,2 %	

TABLE 36 - COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS ET POROSITES EN FIN D'ESSAI DE DIFFUSION - MORTIER CEA.

Les valeurs de coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée et de porosités accessibles ont été obtenues à l'aide du modèle numérique donnant une solution à l'équation (III.20), lorsque la condition limite au compartiment amont est maintenue constante au cours de l'essai (cas des échantillons de mortier CEA – équation III.5) ou lorsque cette dernière décroît par flux de matière au travers de l'éprouvette ainsi que par décroissance radioactive naturelle du tritium (cas des échantillons de béton de haut confinement – équations III.17 et III.31). Dans les deux cas, il a été considéré que le coefficient d'interactions  $K_d$  est nul.

De façon indépendante, et en accord avec le protocole associé (voir chapitre V), la porosité accessible à l'eau a été déterminée pour les deux formulations considérées ici. On obtient les résultats suivants :

- Pour le béton de haut confinement,  $p = 7,5 \pm 1,2 \%$ ,
- Pour le mortier CEA,  $p = 18,5 \pm 2,3 \%$ .

Au regard des durées d'essai et de la périodicité des prélèvements dans le compartiment aval pour chacun de ces essais, le travail réalisé dans les parties suivantes consiste à extraire les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité dans le régime transitoire desdits essais et à juger de leur qualité sur la base de critères à définir par rapport aux valeurs terminales.

### C. CRITERES DE VALIDITE

Afin de juger de la qualité du couple coefficient de diffusion effectif – porosité déduit au bout d'une durée donnée d'essai de diffusion naturelle et ainsi de déterminer si l'essai en question doit être arrêté, il est indispensable de définir plusieurs critères de validité. Nous en avons choisi quatre pour la suite de ce travail.

Dans la norme française associée à l'essai de diffusion naturelle, de référence NF M60-326 (2006), un unique critère quant à l'atteinte du régime permanent est défini. Il s'agit du critère de stabilité. Ce dernier se calcule ainsi :

$$K = \frac{\sigma_Q}{Q_{6m}} \quad (\text{VIII.1})$$

où :

$K$  = critère de stabilité, exprimé en %,

$\sigma_Q$  = écart type calculé les six dernières valeurs expérimentales d'activité cumulée dans le compartiment aval (Bq),

$Q_{6m}$  = activité cumulée moyenne, calculée sur les six derniers relevés expérimentaux (Bq).

Généralement, on considère que le régime permanent de l'essai de diffusion à l'eau tritiée est atteint lorsque  $K \leq 5\%$  (NF M60-326, 2006). En pratique, il apparaît souvent difficile d'obtenir un critère de stabilité dont la valeur atteint l'objectif ainsi fixé. Le but, pour la suite de cette étude, sera d'obtenir une valeur minimale et la plus proche possible des 5 % escomptés.

Le second critère employé afin d'évaluer la validité du coefficient de diffusion effectif et de la porosité touche aussi à l'évolution du transfert de matière. Dans la solution dite de Crank (équation III.11), on considère que le régime permanent est atteint lorsque le troisième terme à droite de l'équation, regroupant la série d'exponentielles décroissantes, tend vers zéro. On écrit alors :

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{e,HTO}}{pL^2} \cdot t\right) \rightarrow 0 \quad (\text{VIII.2})$$

Par approximation au premier ordre, l'équation précédente se réduit à l'expression suivante :

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 D_{e,HTO}}{pL^2} \cdot t_p\right) = 1 - A \quad (\text{VIII.3})$$

où :

$A$  = avancement de l'essai de diffusion,

$t_p$  = durée de l'essai de diffusion à laquelle l'avancement est calculé (secondes ou jours).

Le critère d'avancement est directement dépendant du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, de la porosité ainsi que de la durée de l'essai de diffusion à laquelle ces deux grandeurs sont calculées. On considère que la durée de l'essai de diffusion et que la qualité du coefficient de diffusion effectif et de la porosité sont satisfaisantes, c'est-à-dire que l'activité cumulée dans le compartiment aval est proche de son régime permanent, lorsque  $A \geq 0,990$ .

Le troisième critère employé touche au modèle numérique. Le modèle développé permet de déduire les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité par rapport aux résultats expérimentaux de cumul d'activité au cours du temps. Afin de considérer ces deux valeurs comme optimales, il est nécessaire de minimiser l'écart entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale du cumul d'activité au cours du temps. Cet écart se calcule sous la forme d'une erreur numérique :

$$\mathcal{E}_{num} = \frac{\left[ \sum_t (Q_{exp}(t) - Q_{num}(t))^2 \right]^{1/2}}{Q_m} \quad (\text{VIII.4})$$

où :

$\varepsilon_{num}$  = erreur numérique,

$Q_{exp}$  = valeur expérimentale d'activité cumulée dans le compartiment aval à un instant  $t$  (Bq),

$Q_{num}$  = valeur numérique d'activité cumulée dans le compartiment aval à un instant  $t$  (Bq),

$Q_m$  = valeur moyenne expérimentale d'activité cumulée dans le compartiment aval pour la période d'essai considérée (Bq).

Une fois la valeur minimale de l'erreur numérique obtenue, on peut considérer que le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et la porosité accessible sont représentatifs des propriétés de transfert de la matrice cimentaire saturée impliquée dans l'essai.

Enfin le dernier critère employé correspond à la porosité accessible à l'eau. Cette dernière grandeur a été déterminée de façon indépendante pour les deux formulations de matériaux cimentaires impliquées dans cette étude, en accord avec le protocole associé (saturation en deux étapes pour une durée minimale de deux semaines et séchage à une température n'excédant pas les 45°C). Comme déjà démontré aux paragraphes VI.C.ii et VII.C.ii, la porosité à l'eau, lorsque déterminée dans des conditions satisfaisantes, présente une très bonne corrélation avec la porosité déduite de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée. La porosité non-interconnectée des matrices cimentaires employées, ne participant pas au processus de diffusion naturelle, représente une part négligeable de la porosité totale accessible à la phase liquide. La comparaison entre la valeur de porosité accessible à l'eau, déterminée expérimentalement et de façon indépendante, et la valeur de porosité déduite par le modèle numérique pour une durée donnée d'essai de diffusion permet, *a posteriori*, de statuer sur la représentativité de cette dernière.

Un résumé des quatre critères de validité à employer dans la détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de la porosité accessible depuis l'essai de diffusion naturelle de l'eau tritiée ainsi que leur domaine d'applicabilité est donné dans le tableau ci-après :

Critère	Stabilité K	Avancement A	Erreur numérique $\varepsilon_{num}$	Porosité accessible à l'eau p
Validité	$\leq 5 \%$	$\geq 0,99$	A minimiser	A comparer avec porosité déduite

TABLE 37 - QUATRE CRITERES DE VALIDITE ET APPLICATION.

Les paragraphes suivants ont pour but de comparer les valeurs de coefficients de diffusion effectifs et de porosités déterminées, à l'aide du modèle numérique, à différentes échéances de temps des essais de diffusion naturelle à l'eau tritiée qui nous intéressent ici. Par essai de diffusion, cinq échéances de temps sont fixées.

La démarche suivante a été adoptée. Pour chaque échéance de temps, en premier lieu, le critère de stabilité K est calculé (équation VIII.1) sur les six dernières valeurs expérimentales du cumul d'activité. Ensuite, les valeurs optimales du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de la porosité accessible sont déduites à l'aide du modèle et par une minimisation du critère d'erreur numérique (équation VIII.4). Enfin, sur la base du couple optimisé coefficient de diffusion effectif – porosité à l'échéance de temps choisie, la valeur du critère d'avancement est calculée sur la base de l'équation (VIII.3). La porosité accessible à l'eau de chaque formulation concernée dans cette étude a été déterminée en préalable selon le protocole adéquat.

## D. CAS DU MORTIER CEA

### i. VALEURS SUR ESSAI COMPLET – MORTIER CEA

Le premier matériau qui nous intéresse est le mortier CEA. Deux essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée, après 253 jours de mise en cellule, amènent des valeurs de coefficients de diffusion effectifs et de porosité sensiblement identiques. La porosité accessible de la formulation étant d'ores et déjà connue, les trois critères supplémentaires, respectivement l'erreur numérique, la stabilité et l'avancement, sont calculés pour la durée complète des essais en diffusion naturelle. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Intervalle	Ech.	Données d'entrée du modèle numérique		$\varepsilon_{\text{num}}$	K	A	Porosité à l'eau
		$D_{e,\text{HTO}} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Porosité p				
[0 – 253 j]	n°1	$5,9 \cdot 10^{-13}$	20,5 %	0,20	7,1 %	1,000	$18,5 \pm 2,3 \%$
	n°2	$6,0 \cdot 10^{-13}$	19,2 %	0,23	7,7 %	1,000	

TABLE 38 - VALEURS ET CRITERES ASSOCIES APRES 253 JOURS - MORTIER CEA.

Pour ces deux premiers échantillons, le critère de stabilité calculé à la fin de l'essai est en moyenne égal à 7,4 %, ce qui constitue une valeur satisfaisante par rapport à la valeur ciblée de 5 %. Dans le même temps, l'erreur numérique calculée pour le couple de valeur coefficient de diffusion effectif – porosité est très faible ( $< 0,30$ ) et l'avancement est à sa valeur maximale. Aussi, la porosité à l'eau extraite des deux essais de diffusion est très bien corrélée à la valeur obtenue expérimentalement.

Au regard de ces résultats, il est possible de dire que les deux essais de diffusion menés sur ces échantillons de mortier CEA ont bien atteint leur régime permanent après 253 jours de mise en cellule et que le couple coefficient de diffusion effectif – porosité déduit à cet échéance est bien représentatif des propriétés de transfert de notre matériau.

### ii. VALEURS DANS LE TRANSITOIRE – MORTIER CEA

En suivant le même protocole qu'utilisé pour la durée totale de l'essai, on s'intéresse aux valeurs du coefficient de diffusion effectif, de la porosité et des quatre critères définis plus haut à des échéances de temps réduites de nos deux essais de diffusion. Les quatre échéances additionnelles pour le mortier CEA sont fixées à 64 jours, soit les six premiers relevés expérimentaux, à 89 jours, à 132 jours et enfin à 201 jours. Pour ces quatre périodes, on calcule, dans un premier temps, le critère de stabilité. Puis à l'aide du modèle numérique, on obtient les valeurs optimisées du coefficient de diffusion effectif et de la porosité accessible, en minimisant le critère d'erreur numérique. Enfin, sur la base de ces valeurs optimisées, à chacun des intervalles et pour chaque échantillon, on calcule l'avancement. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après :

		Données d'entrée du modèle numérique					
Intervalle	Ech.	$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	Porosité p	$\varepsilon_{num}$	K	A	Porosité à l'eau
[0 – 64 j]	n°1	$3,6 \cdot 10^{-13}$	8,0 %	0,26	131,4 %	0,953	$18,5 \pm 2,3 \%$
	n°2	$4,0 \cdot 10^{-13}$	8,2 %	0,25	128,8 %	0,953	
[0 – 89 j]	n°1	$4,5 \cdot 10^{-13}$	12,0 %	0,24	29,2 %	0,971	
	n°2	$4,9 \cdot 10^{-13}$	12,0 %	0,23	28,5 %	0,972	
[0 – 132 j]	n°1	$5,0 \cdot 10^{-13}$	15,0 %	0,20	18,3 %	0,991	
	n°2	$5,3 \cdot 10^{-13}$	14,0 %	0,16	18,6 %	0,993	
[0 – 201 j]	n°1	$5,7 \cdot 10^{-13}$	19,0 %	0,24	12,4 %	0,998	
	n°2	$5,7 \cdot 10^{-13}$	16,0 %	0,17	11,1 %	0,999	
[0 – 253 j]	n°1	$5,9 \cdot 10^{-13}$	20,5 %	0,20	7,1 %	1,000	
	n°2	$6,0 \cdot 10^{-13}$	19,2 %	0,23	7,7 %	1,000	

TABLE 39 – MORTIER CEA - VALEURS ET CRITERES ASSOCIES SUR TOUS LES INTERVALLES.

Il apparaît que pour tous les intervalles de temps choisis, il est possible d'obtenir un couple de valeurs coefficient de diffusion effectif – porosité accessible optimal avec une erreur numérique très faible (toujours inférieure à 0,30).

La figure ci-dessous correspond au tracé des cumuls d'activité modélisés pour les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité accessible obtenu sur 89 jours et 201 jours par rapport aux relevés expérimentaux effectués sur le premier échantillon de mortier. Dans les deux cas modélisés, les courbes expérimentale et modélisée montrent une très bonne corrélation sur leurs durées respectives puis divergent avec une augmentation du temps de mise en diffusion.

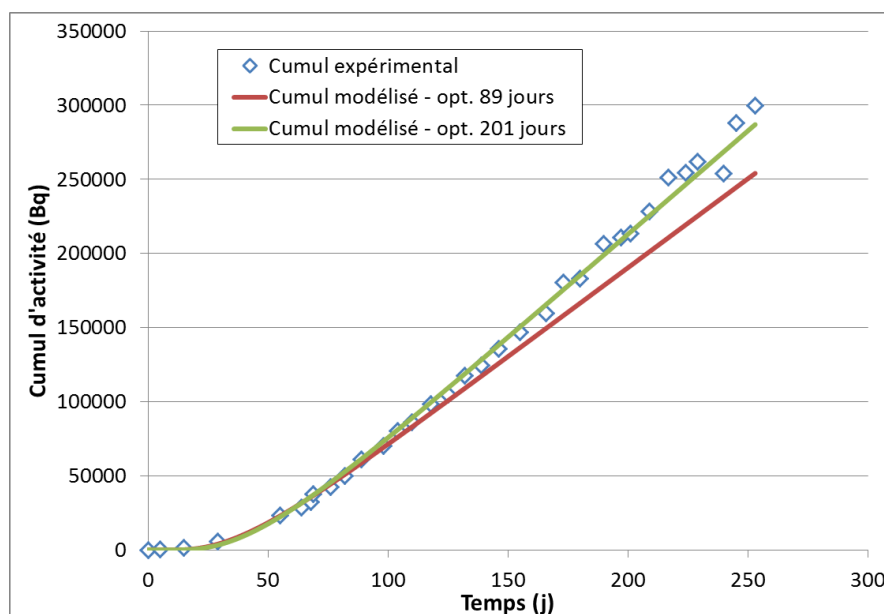


FIGURE 62 – MORTIER CEA - CUMULS D'ACTIVITE EXPERIMENTAL ET MODELISES POUR UN ECHANTILLON - OPTIMISATION A 89 JOURS ET 201 JOURS.

## E. CAS DU BETON DE HAUT CONFINEMENT

### i. VALEURS SUR ESSAI COMPLET – BETON DE HAUT CONFINEMENT

Le second matériau d'intérêt dans cette étude est le béton de haut confinement. Trois essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée, après 1478 jours de mise en cellule, amènent des valeurs de coefficients de diffusion effectifs et de porosités très similaires. La porosité accessible de la formulation étant d'ores et déjà connue, les trois critères supplémentaires, respectivement l'erreur numérique, la stabilité et l'avancement, sont calculés pour la durée complète des essais en diffusion naturelle. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

		Données d'entrée du modèle numérique					
Intervalle	Ech.	$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	Porosité p	$\varepsilon_{num}$	K	A	Porosité à l'eau
[0 – 1478 j]	n°1	$1,7 \cdot 10^{-13}$	6,7 %	0,41	8,4 %	0,962	$7,5 \pm 1,2 \%$
	n°2	$1,9 \cdot 10^{-13}$	7,0 %	0,40	7,4 %	0,986	
	n°3	$1,8 \cdot 10^{-13}$	7,2 %	0,42	6,2 %	0,999	

TABLE 40 - VALEURS ET CRITERES ASSOCIES APRES 1478 JOURS - BETON DE HAUT CONFINEMENT.

Pour les trois premiers échantillons, le critère de stabilité calculé à la fin de l'essai est en moyenne égal à 7,3 %, très proche des 5 % ciblés. Il est important de rappeler que les essais de diffusion naturelle à l'eau tritiée sur les bétons de haut confinement ont été menés avec une activité du compartiment amont décroissante. Ce non-maintien d'activité dans le compartiment amont implique que le tracé du cumul d'activité dans le compartiment aval ne peut pas présenter de régime permanent, comme classiquement reconnu au travers d'un comportement linéaire en fonction du temps. L'objectif des 5 % sur le critère de stabilité est donc, *a fortiori*, dans ce cas inatteignable. Dans le même temps, l'erreur numérique calculée pour le couple de valeur coefficient de diffusion effectif – porosité est plus élevée que dans le cas des échantillons de mortier CEA, mais reste satisfaisante ( $\approx 0,40$ ). L'avancement atteint, pour deux échantillons sur trois, la valeur optimale. Aussi, la porosité à l'eau extraite des essais de diffusion est très bien corrélée à la valeur obtenue expérimentalement.

### ii. VALEURS DANS LE TRANSITOIRE – BETON DE HAUT CONFINEMENT

En suivant le même protocole qu'utilisé pour la durée totale de l'essai, on s'intéresse aux valeurs du coefficient de diffusion effectif, de la porosité et des quatre critères définis plus haut à des échéances de temps réduites de nos trois essais de diffusion. Les quatre échéances additionnelles pour le béton de haut confinement sont fixées à 190 jours, à 355 jours, à 727 jours et enfin à 1121 jours. Pour ces quatre périodes, on calcule, dans un premier temps, le critère de stabilité. Puis à l'aide du modèle numérique, on obtient les valeurs optimisées du coefficient de diffusion effectif et de la porosité accessible, en minimisant le critère d'erreur numérique. Enfin, sur la base de ces valeurs optimisées, à chacun des intervalles et pour chaque échantillon, on calcule l'avancement. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après :



		Données d'entrée du modèle numérique					
Intervalle	Ech.	$D_{e,HTO} (m^2.s^{-1})$	Porosité p	$\varepsilon_{num}$	K	A	Porosité à l'eau
[0 – 190 j]	n°1	$5,0 \cdot 10^{-15}$	$1, \cdot 10^{-8}$	0,95	57,7 %	1,000	$7,5 \pm 1,2 \%$
	n°2	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$5, \cdot 10^{-8}$	1,47	76,0 %	1,000	
	n°3	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$5, \cdot 10^{-8}$	1,17	63,9 %	1,000	
[0 – 355 j]	n°1	$5,5 \cdot 10^{-14}$	1,0 %	1,14	53,1 %	0,826	
	n°2	$9,5 \cdot 10^{-14}$	2,0 %	1,02	50,2 %	0,834	
	n°3	$6,5 \cdot 10^{-14}$	1,0 %	0,68	46,3 %	0,984	
[0 – 727 j]	n°1	$7,7 \cdot 10^{-14}$	1,7 %	0,39	20,4 %	0,948	
	n°2	$1,1 \cdot 10^{-13}$	2,3 %	0,34	17,7 %	0,974	
	n°3	$1,3 \cdot 10^{-13}$	3,5 %	0,27	14,7 %	0,991	
[0 – 1121 j]	n°1	$1,3 \cdot 10^{-13}$	4,2 %	0,36	12,5 %	0,952	
	n°2	$1,5 \cdot 10^{-13}$	4,5 %	0,34	10,7 %	0,981	
	n°3	$1,5 \cdot 10^{-13}$	5,4 %	0,32	9,3 %	0,997	
[0 – 1478 j]	n°1	$1,7 \cdot 10^{-13}$	6,7 %	0,41	8,4 %	0,962	
	n°2	$1,9 \cdot 10^{-13}$	7,0 %	0,40	7,4 %	0,986	
	n°3	$1,8 \cdot 10^{-13}$	7,2 %	0,42	6,2 %	0,999	

TABLE 41 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - VALEURS ET CRITERES ASSOCIES SUR TOUS LES INTERVALLES.

Il apparaît que le modèle numérique n'est pas à même de fournir un couple de valeur coefficient de diffusion effectif – porosité accessible optimisé sur l'intégralité de la durée d'essai. Sur les deux premiers intervalles définis, l'erreur numérique s'avère très élevée, en moyenne supérieure 1,00.

La figure ci-dessous correspond au tracé des cumuls d'activité modélisés pour les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité accessible obtenu sur 190 jours et 727 jours par rapport aux relevés expérimentaux effectués sur le premier échantillon de béton de haut confinement. Du fait d'une durée d'essai plus importante, les divergences entre les cumuls d'activité modélisés et le relevé expérimental d'un des échantillons de béton apparaissent de façon bien plus significative.

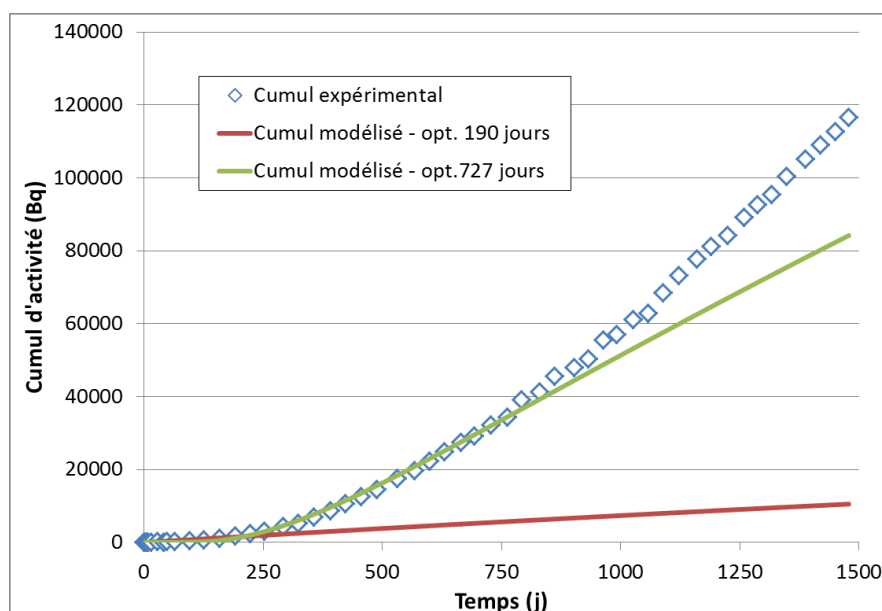


FIGURE 63 – BETON DE HAUT CONFINEMENT - CUMULS D'ACTIVITE EXPERIMENTAL ET MODELISES POUR UN ECHANTILLON – OPTIMISATION A 190 JOURS ET 727 JOURS.

## F. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Il apparaît que les valeurs optimisées du coefficient de diffusion effectif et de la porosité augmentent de façon très significative avec une augmentation de la durée de l'essai de diffusion et se rapproche des valeurs en régime permanent. Dans le même temps, la valeur du critère de stabilité, à chaque fois calculée sur la base des six derniers relevés expérimentaux du cumul d'activité de l'intervalle considéré, décroît d'un facteur environ égal à 10, pour quasiment atteindre sa valeur cible ( $< 5\%$ ). Le même type d'évolution est obtenu sur l'erreur numérique dans le cas du béton de haut confinement. Dans le cas du mortier CEA, l'erreur numérique s'avère d'amplitude très réduite pour chacun des cinq intervalles sélectionnés.

En considérant que les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et de la porosité accessible optimisées sur la totalité de l'essai (253 jours pour le mortier CEA en Table 38 et 1478 jours pour le béton de haut confinement en Table 40) représentent les valeurs de référence, les deux figures suivantes (figures 64 et 65) représentent l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du temps et l'erreur relative par rapport à cette même référence.

Pour les deux échantillons de mortier CEA, il apparaît que le modèle numérique est capable de donner une très bonne corrélation avec les relevés expérimentaux du cumul d'activité dans le compartiment aval et ce pour les cinq intervalles considérés (quatre dans le régime transitoire et un correspondant à la totalité de l'essai). Il est donc possible de trouver un couple de valeurs pour le coefficient de diffusion effectif et la porosité donnant une représentation correcte des propriétés diffusives de notre matériau. Ce type de résultat constitue une première source d'erreur d'interprétation. Si la détermination du coefficient de diffusion effectif et de la porosité dans un essai de diffusion vient à reposer uniquement sur l'utilisation d'un modèle numérique, tel que le nôtre, et l'erreur associée, d'importantes sous-estimations de ces mêmes valeurs peuvent être faites en régime transitoire.

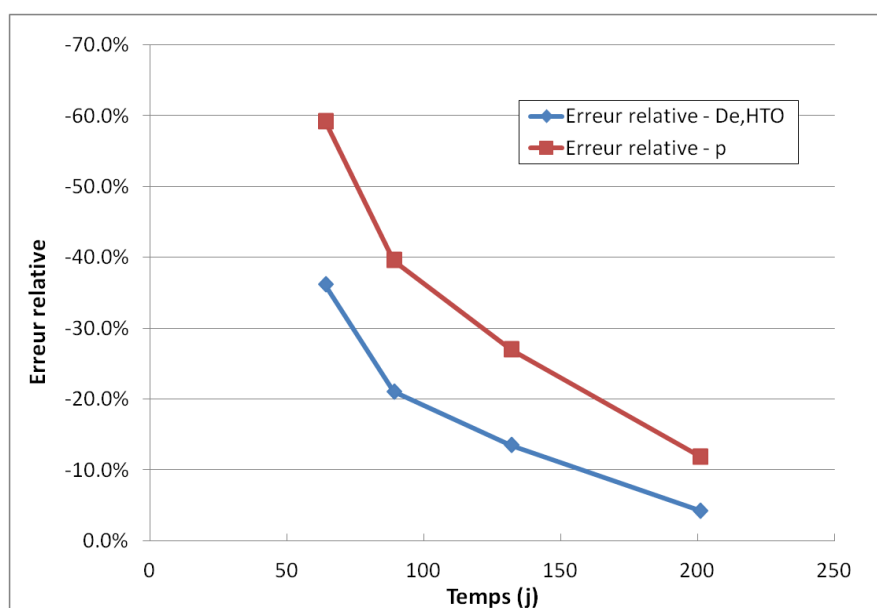


FIGURE 64 – ERREUR RELATIVE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF ET SUR LA POROSITE – MORTIER CEA.

Comme montré dans la figure ci-dessus, pour l'intervalle le plus court, le coefficient de diffusion effectif est sous-estimé d'environ 35 % tandis que la porosité est sous-estimée de près de 60 % de leurs valeurs terminales. Pour ce même intervalle, regroupant les six premiers relevés expérimentaux du cumul d'activité, le critère de stabilité s'avère très élevé, environ 20 fois supérieur à sa valeur cible de 5 %, tandis que l'avancement n'est pas d'un niveau suffisant pour considérer que le régime permanent de notre essai est atteint. Pour les deuxième et troisième intervalles, les valeurs moyennes de coefficient de diffusion effectif et de porosité amènent une sous-estimation respectivement de 15-20 % et de 30-40 %, pendant que le critère de stabilité décroît pour atteindre une valeur 3 à 4 fois supérieure à son objectif. La quatrième période transitoire apporte des résultats aux limites de notre sensibilité d'interprétation. Dans ce cas, les valeurs moyennes de coefficient de diffusion effectif et de porosité sous-estiment les valeurs de références respectivement de moins de 5 % pour le coefficient de diffusion effectif et d'environ 10 % pour la porosité, tout en restant dans l'incertitude associée à la porosité accessible à l'eau déterminée expérimentalement. Enfin, le critère de stabilité s'avère encore deux fois supérieur à sa valeur cible et l'avancement dépasse sa valeur optimale de 0,990.

Dans le cas des trois échantillons de béton de haut confinement, l'évolution des grandeurs optimisées (coefficient de diffusion effectif et porosité) et des critères calculés (stabilité, erreur numérique et avancement) est encore plus significative. Il est important de rappeler que les essais de diffusion réalisés sur cette formulation ont été menés avec une activité du compartiment amont décroissante au cours du temps. Les valeurs moyennes du coefficient de diffusion effectif et de la porosité optimisées sur le premier intervalle, couvrant les 190 premiers jours de l'essai, ne sont physiquement pas représentatives des matériaux cimentaires, plus particulièrement la porosité qui s'avère six ordres de grandeur plus faible que les valeurs usuellement rencontrées chez ces derniers. Ces résultats ont été obtenus à la fois avec une erreur numérique et un critère de stabilité trop élevés pour être considérés comme pertinents.

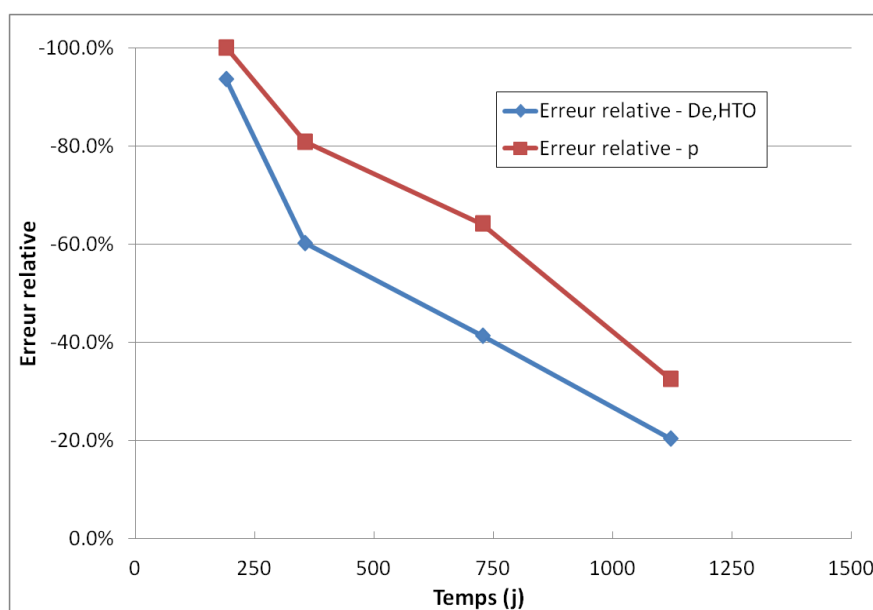


FIGURE 65 - ERREUR RELATIVE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF ET SUR LA POROSITE - BETON DE HAUT CONFINEMENT.

Pour les deuxième et troisième intervalles, correspondant respectivement à un an et deux ans de mise en diffusion, la valeur moyenne du coefficient de diffusion effectif optimisée à l'aide du modèle

par rapport aux résultats expérimentaux correspond à une sous-estimation de 40 à 60 % de la valeur terminale. Sur les mêmes intervalles, la porosité moyenne sous-estime sa valeur de référence d'environ 60 à 80 %, tout en restant significativement plus faible que la valeur de porosité accessible à l'eau déterminée expérimentalement et de façon indépendante. Le critère de stabilité affiche une valeur très élevée, environ cinq fois supérieure à sa cible, tandis que l'avancement calculé est toujours en-deçà de sa valeur optimale. Sur l'intervalle de 355 jours, l'erreur numérique montre une corrélation de mauvaise qualité entre les données expérimentales et les valeurs modélisées, tandis que cette corrélation se voit très fortement améliorée pour le troisième intervalle de 727 jours. A nouveau, si le jugement d'un opérateur quant à la validité des grandeurs extraites repose uniquement sur l'accord entre le modèle numérique et les données expérimentales, d'importantes sous-estimations sont à craindre sur ces grandeurs. Enfin, pour la quatrième période transitoire, correspondant à 1121 jours de mise en diffusion, la sous-estimation du coefficient de diffusion effectif est environ égale à 20 % tandis que la sous-estimation de la porosité est d'environ 35 %. Dans le même temps, l'erreur numérique s'avère très faible, montrant le très bon accord entre le modèle et les données expérimentales et le critère de stabilité est deux fois plus élevé que sa valeur cible ( $\approx 10,8$  %). Dans ce dernier cas, seule la porosité accessible à l'eau déterminée expérimentalement constitue le critère d'invalidation des valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité.

La première conclusion que l'on retire de cette étude est qu'une détermination du coefficient de diffusion effectif et de la porosité lors du régime transitoire d'un essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée amène d'importantes sous-estimations de ces mêmes grandeurs. Ces sous-estimations, même si elles conservent un ordre de grandeur non-négligeable, apparaissent plus faibles pour des essais menés sur des échantillons d'épaisseur réduite (cas du mortier CEA).

Le second aspect mis en avant par cette étude est qu'afin d'extraire les valeurs du coefficient de diffusion effectif et de la porosité et d'inspecter leur représentativité à une certaine échéance de l'essai de diffusion naturelle, il est indispensable d'utiliser plusieurs critères, chacun étant basé sur une approche différente. Les quatre critères proposés ici, à savoir la stabilité sur les six derniers relevés expérimentaux, l'avancement du phénomène de transfert, l'erreur d'appréciation du modèle numérique et la porosité accessible à l'eau déterminée selon un protocole expérimental clairement établi, ont permis d'exclure les valeurs aberrantes et de valider, à termes, celles que l'on jugera comme représentative des propriétés de transfert de la matrice cimentaire impliquée.

Les résultats apportés par un opérateur ne peuvent être validés que si un tel degré de précaution est pris. L'intégralité de cette étude a été réalisée en considérant que les interactions entre la matrice cimentaire solide et le tritium sous sa forme liquide sont négligeables. Bien que cette hypothèse ait été validée par l'obtention, à termes, d'une porosité déduite similaire à la porosité accessible à l'eau, l'addition d'un critère touchant à la détermination expérimentale et indépendante du coefficient de partage  $K_d$  de la formulation engagée peut constituer une précaution supplémentaire quant à la qualité de nos résultats.

# **Chapitre IX.**

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

## A. CONCLUSIONS

L'objectif premier de ce travail de thèse consiste en l'élaboration d'une technique de détermination rapide de la grandeur *coefficient de diffusion effectif* d'un matériau cimentaire totalement saturé. En comparaison de la technique de référence, reposant sur un phénomène naturel pouvant nécessiter plusieurs mois à plusieurs années d'expérimentations, la méthode développée ici, impliquant le mouvement d'espèces ioniques en solution sous l'influence d'une source électrique externe, ne requiert plus que quelques heures pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion effectif.

Sur la base des définitions théoriques nécessaires quant à une description et à une compréhension du phénomène de transfert de matière au travers d'un matériau poreux totalement saturé par une phase liquide (voir chapitre II), les deux techniques de détermination du coefficient de diffusion effectif et constituant le cœur de ce travail de thèse sont détaillées autant d'un point de vue théorique, que d'un point de vue expérimental.

La première technique correspond à la méthode officiellement reconnue et faisant l'objet de la norme française de référence NF M60-326 (2006). Elle consiste au transfert d'eau tritiée sous l'action d'un gradient de concentration et cela au travers d'un échantillon représentatif de matériau cimentaire dont on souhaite évaluer la capacité de confinement, i.e. dont on souhaite déterminer le coefficient de diffusion effectif. Dans la mesure où l'on considère que le tritium sous sa forme liquide constitue une espèce chimique électriquement neutre, un tel transfert est décrit à l'aide de la loi de Fick associée à l'équation de continuité (aussi appelée, dans ce cas, 2<sup>nde</sup> loi de Fick). Le suivi de l'activité en tritium dans chacun des compartiments du montage expérimental, réalisé à l'aide de la technique de scintillation liquide, permet de tracer une courbe d'activité cumulée en tritium en fonction du temps dans le compartiment dit « aval », initialement libre de toute radioactivité. De cette courbe expérimentale, lorsque le régime permanent de l'essai de diffusion est atteint, on déduit usuellement (solution de Crank) la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée comme étant proportionnelle à la pente du cumul et la valeur de la porosité accessible à l'eau comme étant proportionnelle à l'ordonnée à l'origine. Une telle interprétation, ne prenant sous aucune forme la décroissance radioactive naturelle du tritium, se révèle fausse. En effet, la prise en compte de la décroissance radioactive naturelle du tritium au sein de l'éprouvette testée et au cours du transfert de matière *via* une modification de l'équation de continuité invalide cette interprétation usuelle liant la pente du cumul d'activité en régime permanent et le coefficient de diffusion effectif. Il s'avère que le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée que l'on peut déduire à l'aide d'une nouvelle solution analytique donnant le cumul d'activité dans le compartiment aval présente une valeur jusqu'à 20 % supérieure à la valeur obtenue par la précédente interprétation. Cette sous-estimation du coefficient de diffusion apparaît comme une fonction de l'épaisseur du matériau testé, de la porosité accessible à la phase liquide, et donc *a fortiori* à la diffusion, et du coefficient de diffusion effectif réel, i.e. que celui que l'on déduit de l'équation de diffusion prenant en compte la décroissance radioactive. Aussi, un certain nombre de tests en diffusion naturelle à l'eau tritiée ont été menés avec une activité du compartiment amont décroissante au cours du temps, cette décroissance étant à la fois due au transfert de matière et à la décroissance radioactive du tritium.

De ce fait, il est indispensable de résoudre l'équation de diffusion, dans ses conditions initiale et aux limites associées, à l'aide d'un modèle numérique en différences finies, développé sous Scilab®.

La seconde technique correspond au cœur de ce travail de thèse. Il s'agit d'une technique accélérée permettant la détermination du coefficient de diffusion effectif dans un intervalle de temps réduit. Sur la base d'une étude bibliographique touchant aux trois techniques accélérées principalement présentées dans la littérature, à savoir l'essai de migration des ions chlorure (Truc et al., 2000), le procédé de décontamination en césium des structures béton (Frizon et al., 2003) et la technique de spectroscopie d'impédance (Mercado et al., 2012), un protocole expérimental permettant la réalisation d'un essai de migration, touchant aussi bien à la préparation des éprouvettes, qu'à la répétabilité de la mesure, est défini. Ce protocole repose dans un premier temps sur une saturation avec une solution alcaline, de composition définie, des échantillons. Il a été montré, à l'aide d'une formulation de matériau cimentaire de haute performance, qu'une saturation totale et efficace n'est réalisable que si un protocole en deux étapes distinctes, tel que décrit par la norme française NF P18-459 (2010) et s'étendant sur une durée minimale de deux semaines, est appliqué. Dans un second temps, les deux compartiments adjacents à l'échantillon sont emplis de la même solution alcaline et un champ électrique, d'amplitude constante et mesuré aux bornes de l'éprouvette, vient être appliqué. Le calcul du coefficient de diffusion effectif s'effectue par application de la loi Nernst-Einstein et la définition du facteur de formation comme grandeur adimensionnelle décrivant les propriétés topologiques de notre réseau poreux. Dans les conditions d'équilibre chimique et pour une connaissance du champ électrique appliqué et du courant électrique traversant, la détermination du coefficient de diffusion effectif est assimilable à une mesure de résistance du matériau saturé ne nécessitant plus que quelques heures. On parle alors d'essai de migration sous champ électrique constant.

L'applicabilité d'une telle technique et ses limites viennent être évaluées dans un premier temps sur trois formulations de matériaux cimentaires dont les conditions de conservation après fabrication ne sont pas optimales. Pour les deux premières formulations de béton, les moyens de conservation n'ayant pas permis une extraction de la solution porale caractéristique, les tests à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant sont réalisés sur des échantillons préalablement séchés puis saturés avec une solution alcaline artificielle. Il apparaît que le coefficient de diffusion effectif calculé pour les deux formulations de béton est cohérent et répétable. La troisième formulation de matériau cimentaire testé est un mortier. L'étude réalisée pour trois solutions alcalines différentes et ayant servies à la saturation a montré que le coefficient de diffusion effectif lorsque déterminé à l'aide de l'essai de migration ici développé évolue dans le temps et tend, à termes, vers une valeur significativement proche du résultat déduit d'essais en diffusion naturelle à l'eau tritiée. Cette évolution est attribuée à une reprise d'hydratation, suite à une conservation en ambiance sèche, d'un des composants du ciment utilisé dans la formulation du mortier, à savoir les laitiers de haut fourneau. Les résultats obtenus sur ces trois formulations de matériaux cimentaires ont été vérifiés et validés par des mesures réalisées en parallèle sur les mêmes échantillons à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance.

Ensuite, pour deux formulations de béton, le coefficient de diffusion effectif est mesuré à l'aide de la technique de migration sous champ électrique pour des solutions de force ionique couvrant quasiment toute la diversité des solutions porales connues chez les matériaux cimentaires. La définition théorique du facteur de formation et, *a fortiori*, du coefficient de diffusion effectif

implique son indépendance vis-à-vis de la force ionique venant saturer le réseau poreux de notre poreux. Cette hypothèse essentielle se voit validée aussi bien à l'aide de la technique de migration sous champ électrique constant que par la technique de spectroscopie d'impédance. Dans le même temps, il a été vérifié que le facteur de formation est aussi, comme énoncé théoriquement, indépendant de l'amplitude du champ électrique appliqué et cela pour plusieurs formulations de matériaux et dans une gamme importante de tensions appliquées.

Enfin, la comparaison entre les deux techniques centrales de ce travail de thèse, à savoir la diffusion naturelle à l'eau tritiée et la migration sous champ électrique constant sur deux formulations de matériaux cimentaires parfaitement contrôlés amène à la conclusion suivante : les valeurs de coefficient de diffusion effectif déterminées à l'aide de ces deux techniques divergent d'autant plus que les propriétés de confinement, i.e. la porosité accessible à l'eau, la distribution de la taille de pores (supposée), sont réduites, ce qui implique que l'hypothèse initiale de négliger les effets de double couche électrique n'est plus applicable. L'interprétation faite afin de calculer le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans le cas de l'essai de migration sous champ électrique constant, par application de la définition du facteur de formation, ne tient plus.

## B. PERSPECTIVES

En regard du travail effectué, aussi bien théorique qu'expérimental, et que l'on s'est efforcé de présenter tout au long de ce document, il est important d'énoncer les perspectives qui apparaissent nécessairement.

En premier lieu, et comme dans la réalisation de tout nouveau montage expérimental, une optimisation de ce dernier est nécessaire, tant au niveau de l'instrumentation (limites de mesure, précision et étalonnage), que de son isolement vis-à-vis des phénomènes extérieurs perturbants (la température jouant ici le rôle principal).

Ensuite, comme ce fut le cas dans le chapitre VI, un certain nombre d'échantillons peuvent être mis en contact (entendre ici, saturés) avec une solution alcaline artificielle différant plus ou moins de leur solution porale caractéristique. Ces différences de composition, supposées comme n'ayant pas ou peu d'impact sur la cinétique chimique de la phase solide aux échelles de temps qui nous ont concernées ici, doivent être inspectées avec plus d'attention. Comme donné théoriquement, toute modification de la composition de la solution saturant le matériau induit une variation de la conductivité de ce dernier et donc de son coefficient de diffusion effectif.

Dans le même temps, les effets de la double couche électrique (EDL pour *Electrical Double Layer*), initialement négligés, doivent être pris en compte, d'une façon similaire au travail d'ores et déjà réalisé sur les matériaux argileux. L'adjonction de l'EDL à la représentation du réseau poreux implique de façon quasi-systématique une modification de l'interprétation des essais réalisés en migration sur les matériaux cimentaires.

Il peut être aussi intéressant de décomposer la porosité d'un matériau cimentaire et plus particulièrement sa distribution de taille de pores en utilisant des matériaux modèles de types



monomodaux (géo-polymères et verres Vycor®) afin de réaliser une étude comparative entre les techniques de migrations sous champ électrique constant et de diffusion naturelle à l'eau tritiée et d'ainsi explorer les effets de confinement sur le transport de matière.



# ANNEXES

## 1. SCINTILLATION LIQUIDE – TECHNIQUE DU TDCR

La mesure du niveau de radioactivité du tritium dans la solution alcaline se fait à l'aide de la technique dite de scintillation liquide. Le tritium, isotope de l'hydrogène, est un radioélément émettant lors de sa désintégration un rayonnement de type bêta  $\beta^-$ . Il suit la réaction de transformation atomique suivante :



Ses produits de désintégration sont un atome d'hélium 3, noté  ${}^3\text{He}$ , une particule bêta, apparentée à un électron, et un antineutrino électronique. L'énergie maximale de l'électron émis est de l'ordre de 18,6 keV et son énergie moyenne est de l'ordre de 5,7 keV (ASN, 2010). La période radioactive du tritium, aussi appelée demi-vie, est de 12,32 années.

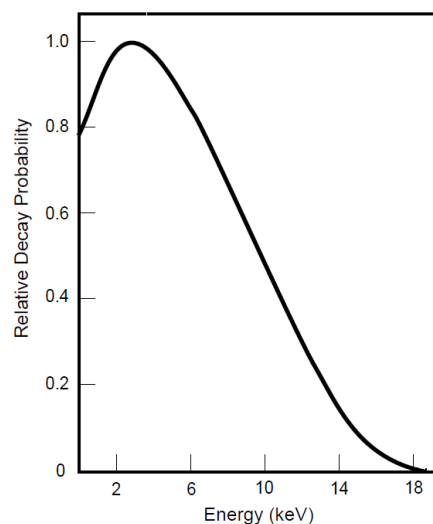


FIGURE 66 - SPECTRE DE DESINTEGRATION DU TRITIUM.

Le principe de la scintillation liquide pour les rayonnements bêtas repose sur les interactions que ces derniers ont avec la matière. La phase liquide aqueuse (et alcaline), initialement chargée en atomes de tritium, sous sa forme liquide étant de l'eau tritiée (HTO), est mélangée avec une phase liquide organique appelée *liquide scintillant*. Ce dernier est composé de deux types de molécules organiques essentiellement à base de cycles aromatiques (double liaison – par exemple le benzène).

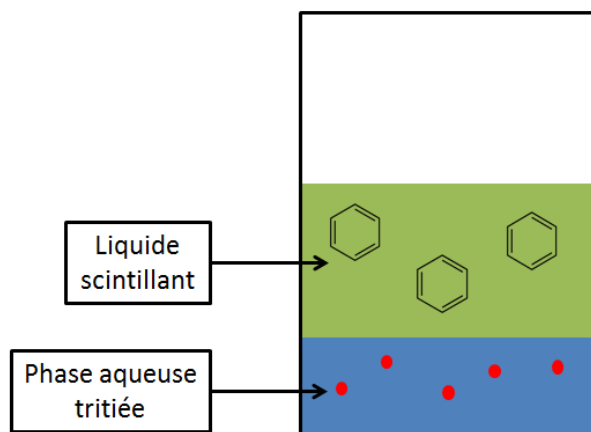


FIGURE 67 - VUE SCHEMATIQUE DU MELANGE PHASE AQUEUSE TRITIEE - LIQUIDE SCINTILLANT ORGANIQUE.

La figure ci-dessus présente une vue schématique du mélange entre la phase aqueuse contenant le tritium liquide (en bleu et points rouges), dont on souhaite déterminer l'activité, et le liquide scintillant de nature organique (en vert). L'opérateur, à l'aide d'une agitation mécanique suffisante et d'une sélection précise des proportions à mélanger, s'assure toujours que le cocktail ainsi obtenu est bien uniforme et ne présente pas une dissociation des deux phases originelles.

Le premier composant du liquide scintillant, appelé solvant, a pour rôle principal de capter l'énergie apportée par la ou les particules bêta émises lors de la désintégration des atomes de tritium présent dans la phase aqueuse initiale. La structure aromatique des molécules mises en jeu dans le liquide scintillant et plus particulièrement la structure électronique de ces cycles (électrons de l'orbitale 2p délocalisés) favorisent le captage de cette énergie et leur réémission, avec un rendement élevé, sous forme d'énergie thermique.

Le second composant du liquide scintillant, appelé soluté, est un composé de plusieurs cycles aromatiques, comme présenté en figure 68, et a un caractère fluorescent. Le soluté absorbe l'énergie thermique produite par la désexcitation du solvant et la réémet sous la forme de photons de fluorescence, ayant une énergie, ou une longueur d'onde, comme défini dans la théorie de mécanique quantique,  $E = hc/\lambda$ , dans la gamme de détection d'un photomultiplicateur choisi. Couramment, les photons émis possèdent une longueur d'onde basse dans le spectre électromagnétique visible (400-500 nm).

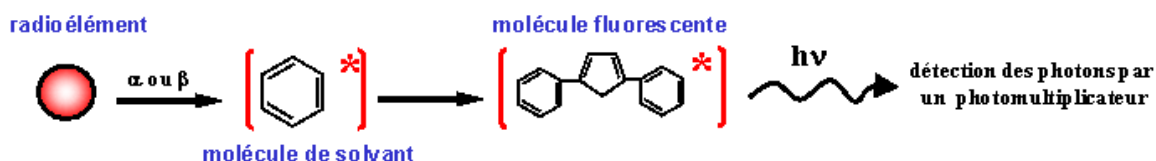


FIGURE 68 - PRINCIPE DE SCINTILLATION LIQUIDE (SOURCE : SIMONNET, 1986).

Le nombre de photons émis par les molécules fluorescentes est proportionnel à l'énergie incidente de la particule bêta initiale. Le photomultiplicateur amplifie et convertit le signal lumineux perçu en un signal électrique lui aussi proportionnel à l'énergie initiale. Enfin, l'appareillage, de manière usuelle, rend une mesure en termes de « Coups Par Minute », noté CPM.

Le milieu aqueux considéré, issu d'un mélange entre la solution alcaline et le liquide scintillant, ne présente pas un rendement idéal. Une part des particules bêta émises ainsi que des photons de fluorescence produits ne sont pas détectés, du fait des interactions parasites entre les rayonnements, qu'ils soient bêta ou électromagnétiques, et la matière constituant l'environnement du tritium initial. L'efficacité, définie comme le ratio entre le nombre de particules détectées et le nombre de particules initialement émises, s'avère donc inférieure à 1. On parle alors de phénomène de *quenching* (Simonnet, 1986). De manière générale, le quenching a pour conséquence un affaissement de l'amplitude du spectre de désintégration du radio-isotope considéré, aussi bien en termes d'amplitude (nombre de coups détectés réduit), qu'en termes d'énergie (énergie maximale amoindrie). Il est important de corriger les effets du quenching sur la mesure de la radioactivité d'une solution donnée, afin de rendre compte des véritables niveaux d'activité contenus dans la cellule.

L'appareillage utilisé au LECD repose sur l'association de trois photomultiplicateurs aux propriétés identiques, disposés dans une géométrie à symétrie 1/3 (à 120° les uns des autres), et plus particulièrement sur la théorie du TDCR, pour *Triple to Double Coincidence Ratio* (voir Cassette et al., 2002). Les principes fondamentaux de cette théorie sont les suivants. Si l'on considère que la particule bêta émise lors de la désintégration d'un atome de tritium a une énergie E et produit, phénomènes de fluorescence et de quenching inclus, un nombre moyen m de photons, la probabilité d'émission d'un nombre y de photons depuis cette même particule est donnée par la loi de Poisson :

$$\Pi(y, m) = \frac{m^y e^{-m}}{y!} \quad (\text{A.2})$$

où :

$\Pi$  = probabilité d'émission,

y, m = nombre de photons émis.

Si les trois photodétecteurs ont le même rendement quantique  $\nu$ , on peut écrire une expression de l'efficacité de détection dans quatre cas. Dans un premier temps, l'efficacité de détection d'un seul photodétecteur s'écrit selon la relation :

$$\Omega_1 = 1 - e^{-\frac{m\nu}{3}} \quad (\text{A.3})$$

où  $\Omega_1$  est l'efficacité de détection d'un seul photodétecteur.

L'efficacité de détection pour deux photodétecteurs simultanément, aussi appelée double coïncidence, s'écrit selon la relation :

$$\Omega_2 = \left(1 - e^{-\frac{m\nu}{3}}\right)^2 \quad (\text{A.4})$$

où  $\Omega_2$  est l'efficacité de détection d'une coïncidence double.

L'efficacité de détection pour trois photodétecteurs simultanément, aussi appelée triple coïncidence, s'écrit selon la relation :

$$\Omega_T = \left(1 - e^{-\frac{m}{3}}\right)^3 \quad (\text{A.5})$$

où  $\Omega_T$  est l'efficacité de détection d'une coïncidence triple.

Enfin, l'efficacité de détection de la grandeur « somme logique des doubles coïncidences », c'est-à-dire de manière indistincte que les détections soient dues aux doubles coïncidences ou qu'elles soient dues aux triples coïncidences, s'écrit selon la relation :

$$\Omega_D = 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{m}{3}}\right)^2 - 2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{m}{3}}\right)^3 \quad (\text{A.6})$$

où  $\Omega_D$  est l'efficacité de détection de la somme logique des doubles coïncidences.

Le spectre de désintégration du tritium, et de manière générale de tout radio-isotope, n'est pas uniformément distribué en fonction de l'énergie du rayonnement émis (voir figure 68). On définit  $\Phi$  comme étant la densité de probabilité d'émission d'un rayonnement bêta à l'énergie  $E$  et ayant pour propriété :

$$\int_0^{E_{\max}} \Phi(E) dE = 1 \quad (\text{A.7})$$

où  $E_{\max}$  est l'énergie maximale de la particule bêta émise lors de la désintégration (eV).

Le ratio entre la probabilité de détection des triples coïncidences et la somme logique des doubles coïncidences, appelé TDCR, s'obtient par la relation suivante (Cassette et al., 2002) :

$$TDCR = \frac{\int_0^{E_{\max}} \Phi(E) \cdot \Omega_T dE}{\int_0^{E_{\max}} \Phi(E) \cdot \Omega_D dE} \quad (\text{A.8})$$

Sur toute la gamme énergétique de mesure, la valeur du TDCR est calculée expérimentalement. Le rendement quantique des photodétecteurs est connu, l'énergie maximale est une donnée expérimentale. Seule la valeur de  $m$ , le nombre moyen de photons, est un paramètre à ajuster de manière logicielle, par rapport au cocktail choisi, i.e. le mélange phase aqueuse – liquide scintillant, pour la mesure d'activité.

Le TDCR, de par sa définition, est indicateur d'activité et de quenching. De ce fait, on peut définir le lien entre le nombre d'impulsions mesurées par les photodétecteurs, les CPM, et le nombre de particules bêta initialement émises, que l'on détermine usuellement sous la forme d'un nombre de « Désintégration Par Minute », noté DPM.

$$DPM = \frac{CPM}{TDCR} \quad (\text{A.9})$$

Pour chaque radio-isotope, il est possible de tracer une courbe de corrélation entre le TDCR et l'efficacité absolue de comptage. Dans le cas du tritium, la relation liant ces deux grandeurs

s'approxime de manière très satisfaisante à l'aide d'un polynôme de degré 5, avec un coefficient de détermination d'environ 0,9994 (Deshayes, 2012).

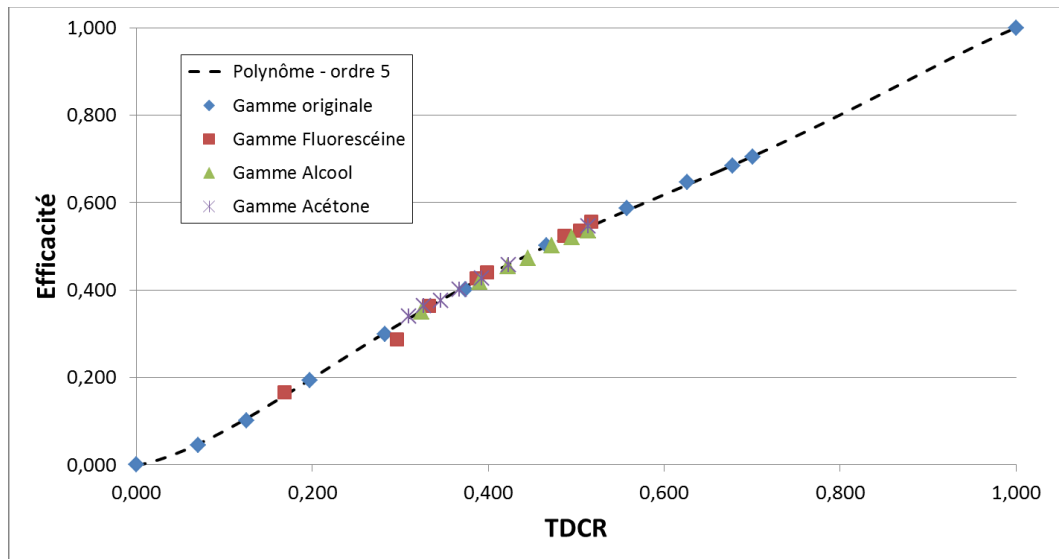


FIGURE 69 - EFFICACITE EN FONCTION DU TDCR POUR PLUSIEURS ESPECES CHIMIQUES QUENCHANTES (SOURCE : DESHAYES, 2012).

Il s'avère que cette relation entre le TDCR et l'efficacité absolue de comptage est indépendante des espèces chimiques présentes en solution étant à l'origine des effets de quenching. Cette propriété a été vérifiée dans le travail de Deshayes (2012) et ce pour trois espèces chimiques à fort pouvoir quenchant, à savoir la fluorescéine, une solution alcoolique et l'acétone, et toutes comparées aux valeurs initialement fournies par le fabricant de l'appareillage (voir Figure 69).

L'activité réelle en tritium, exprimée en DPM\*, contenue dans un volume de solution prélevée dans un des deux compartiments de la cellule de diffusion, se calcule par la relation :

$$DPM^* = \frac{CPM}{Efficacité} = \frac{CPM}{reg(TDCR,5)} \quad (A.10)$$

où :

DPM\* = nombre de désintégration bêta par minute effectivement émise dans le volume de solution à mesurer,

reg(TDCR,5) = efficacité absolue calculée à l'aide d'une régression polynomiale d'ordre 5 sur le TDCR.

Enfin, l'activité volumique A contenue dans un volume prélevé  $V_{prel}$  de solution se calcule selon la relation :

$$A = \frac{DPM^*}{60 \cdot V_{prel}} \quad (A.11)$$



## 2. MODELE NUMERIQUE POUR LA DIFFUSION NATURELLE

Afin de résoudre le système d'équations décrivant la diffusion de l'eau tritiée au sein d'un matériau cimentaire, dans les conditions aux limites pouvant varier (amont maintenu ou décroissant) et selon une condition initiale toujours nulle, un modèle numérique, écrit dans le langage du logiciel de traitement mathématique Scilab®, a été développé et employé.

L'équation différentielle régissant le transport de la molécule d'eau tritiée au sein d'un matériau poreux est donnée par l'équation (III.20). Dans le cas où l'on considère que ce dernier est non-réactif, elle se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda c \quad (\text{A.12})$$

Dans les conditions de mesure usuelles, les variables physico-chimiques et spatio-temporelles présentent des valeurs avec des ordres de grandeur très dispersés. La concentration dans le compartiment amont s'exprime en GBq.m<sup>-3</sup>, le temps est de l'ordre de l'année (10<sup>7</sup> secondes), l'épaisseur est centimétrique, tandis que le ratio  $D_e/p$  est compris entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette dispersion ne permettant pas une résolution stable et cohérente de l'équation différentielle servant pour loi de diffusion, il est choisi d'appliquer la technique d'adimensionnalisation de toutes nos variables (Bégué et Lorente, 2006). Cette méthode permet d'exprimer chacune des équations nécessaires à la description de l'essai de diffusion naturelle avec un jeu de variables, associées aux grandeurs précédentes, dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1.

On pose dans un premier temps que  $\tilde{c}$  est la concentration adimensionnée, d'expression  $\tilde{c} = c/\Delta c$  et  $\tilde{x}$  est l'abscisse adimensionnelle, d'expression  $\tilde{x} = x/L$ . Si l'on considère que les interactions entre la matrice solide et l'eau tritiée sont nulles, le temps caractéristique de diffusion, défini dans l'équation (III.16), s'écrit  $t_{diff} = pL^2/D_e$ . On définit alors le temps adimensionnel  $\tilde{t}$  comme étant égal au ratio  $\tilde{t} = t/t_{diff}$  et de façon similaire, on définit une constante radioactive adimensionnelle  $\tilde{\lambda}$  comme étant égale au produit  $\tilde{\lambda} = \lambda \cdot t_{diff}$ .

En appliquant les définitions des variables adimensionnelles, l'équation différentielle (A.12) se réduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} - \tilde{\lambda} \tilde{c} \quad (\text{A.13})$$

De façon similaire, l'application de ces mêmes définitions aux équations donnant les conditions aux limites constantes (équations III.5 et III.6) et la condition initiale nulle (équation III.4), amène les relations suivantes :

$$\tilde{c}(\tilde{x} = 0, \tilde{t}) = 1 \quad (\text{A.14})$$

$$\tilde{c}(\tilde{x}=1, \tilde{t})=0 \quad (\text{A.15})$$

$$\tilde{c}(0 < \tilde{x} < 1, \tilde{t}=0)=0 \quad (\text{A.16})$$

Le système différentiel composé des équations (A.13) à (A.16) est résolu à l'aide d'un modèle numérique reposant sur le calcul en différences finies. Le schéma numérique pour la variable adimensionnelle de temps est de *Crank-Nicholson* tandis que le schéma numérique pour la variable d'espace est *explicite*.

Les résultats expérimentaux de l'essai de diffusion naturelle à l'eau tritiée sont donnés en termes de quantité cumulée dans le compartiment aval au cours du temps. Afin de comparer le modèle numérique aux relevés expérimentaux, il est nécessaire aussi d'obtenir une expression adimensionnalisée pour le flux diffusant dans le compartiment aval et son cumul d'activité. Si l'on pose que le flux adimensionnel  $\tilde{J}$  est donné par la relation  $\tilde{J} = J/\Delta J$  où  $\Delta J = D_e \Delta c/L$ , alors la loi de Fick (équation II.15) s'écrit à l'aide des variables adimensionnelles sous la forme suivante :

$$\tilde{J} = -\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \quad (\text{A.17})$$

De même si l'on pose que la quantité cumulée adimensionnelle  $\tilde{Q}$  est donnée par la relation  $\tilde{Q} = Q/\Delta Q$  où  $\Delta Q = \Delta c S L_p$ , alors, par simplification, on peut écrire que :

$$\tilde{Q} = -\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \cdot \tilde{t} \quad (\text{A.18})$$

Le calcul itératif, à chaque pas de temps, du cumul d'activité adimensionnel et après résolution de l'équation différentielle adimensionnalisée, permet au final de tracer, pour un couple de valeurs coefficient de diffusion effectif – porosité accessible fixé initialement, en considérant un matériau de caractéristiques géométriques (épaisseur, section) connues, la courbe d'activité cumulée, exprimée en Becquerels, et ainsi de réaliser les comparaisons souhaitées avec les relevés expérimentaux.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références Bibliographiques

- Abell A.B., Willis K.L., Lange D.A., 1999, *Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 211, 39-44.
- AFPC-AFREM, 1997, *Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau*, Grandeurs associées à la durabilité des Bétons (GranDuBé), Association Française de Génie civil, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées.
- AFPC-AFREM, 1997, *Détermination des isothermes d'interaction entre les ions chlorure et le béton*, Grandeurs associées à la durabilité des Bétons (GranDuBé), Association Française de Génie Civil, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées.
- Andrade C., 1993, *Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 724-742.
- Asbridge A. S., Chadbourn G. A., Page C. L., 2001, *Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, 1567-1572.
- ASTM C 1202-94, 1994, *Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration*, American society for standards and materials, Philadelphia.
- Atkins P. W., 1998, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford.
- Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), 2010, *Livre blanc du tritium – Chapitre 1. Le tritium dans l'environnement*, France ([lien](#)).
- Ayed F., 1991, *Contribution à l'étude des phénomènes thermiques lors de la clinkerisation de crus de ciment Portland*, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille 1.
- Bachelier L., 1900, *Théorie de la spéculation*, Annales scientifiques de l'école normale supérieure, Vol. 3, 21-86.
- Bégué P. and Lorente S., 2006, *Migration versus Diffusion through Porous Media: Time-Dependent Scale Analysis*, Journal of Porous Media, Vol. 9, 637-650.
- Bejan A., 1995, *Convection Heat Transfer*, Wiley Interscience, New York.
- Bejan A., 2006, *Advanced Engineering Thermodynamics*, Wiley 3<sup>rd</sup> edition, Hoboken (NJ).
- Bentz D. P., Jensen O. M., Coats A. M., Glasser F. P., 2000, *Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, 953-962.
- Boher C., 2012, *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères et pâtes de ciment CEM-V*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, Toulouse.
- Boher C., Frizon F., Lorente S., Bart F., 2013, *Influence of the pore network on hydrogen diffusion through blended cement pastes*, Cement and Concrete Composites, Vol. 37, 30-36.
- Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J., 2011, *Mechanisms of cement hydration*, Cement and Concrete Research, Vol. 41, 1208-1223.
- Byfors K., 1987, *Influence of silica fume and flyash on chloride diffusion and pH values in cement paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 17, 115-130.
- Carslaw H. and Jaeger J., 1953, *Operational methods in Applied Mathematics*, Oxford University Press, 87-105.
- Cassette P., Grigorescu E.L., Razdolescu A.C., 2002, *Obtaining tritiated water standards using triple to double coincidence ratio (tdcr) method*, IDTRANAP Conference.

## Références Bibliographiques

- Codina M., Cau-dit-Coumes C., Le Bescop P., Ollivier J.P., 2008, *Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 38, 437-448.
- Cook R., Delucia F., Helminger P., 1974, *Molecular force field and structure of water: recent microwave results*, Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 53, 62-76.
- Crank J., 1980, *The mathematics of diffusion*, Oxford Science Publications, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford.
- Cyr M., Rivard P., Labrecque F., Daidié A., 2008, *High-pressure device for Fluid Extraction from Porous Materials: Application to Cement-Based Materials*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 91, 2653-2658.
- De Noirfontaine M-N., 2000, *Etude structural et cristallographique du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique*, Mémoire de thèse, Ecole Polytechnique.
- Delagrave A., Marchand J., Pigeon M., 1998, *Influence of microstructure of the tritiated water diffusivity on mortars*, Advanced Cement-Based Materials, Vol. 7, 60-65.
- Delagrave A., Marchand J., Pigeon M., 1998, *Influence of microstructure on the tritiated water diffusivity of mortars*, Advanced Cement-Based Materials, Vol. 7, 60-65.
- DePaolo D.J., 2006, *Isotopic effects in fracture-dominated reactive fluid-rock systems*, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 70, 1007-1096.
- Descostes M., Pili E., Felix O., Frasca B., Radwan J., Juery A., 2012, *Diffusive parameters of tritiated water and uranium in chalk*, Journal of Hydrology, Vol. 452-453, 40-50.
- Deshayes M., 2012, *Optimisation de l'utilisation du compteur HIDEX 300 SL*, CEA Cadarache, Rapport d'alternance pour l'obtention d'un diplôme de Master – année universitaire 2011-2012.
- Djerbi A., Bonnet S., Khelidj A., Baroghel-bouny V., 2008, *Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete*, Cement and Concrete Research, Vol. 38, 877-883.
- Einstein A., 1905, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik, Vol. 322, 549-560.
- Elakneswaran Y., Iwasa A., Nawa T., Sato T., Kurumisawa K., 2010, *Ion-cement hydrate interactions govern multi-ionic transport model for cementitious materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 40, 1756-1765.
- Elakneswaran Y., Nawa T., Kurumisawa K., 2009, *Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chloride*, Cement and Concrete Research, Vol. 39, 340-344.
- Fick A., 1855, *Über Diffusion*, Annalen der Physik, Vol. 94, 59-86.
- Frizon F., 2003, *Décontamination électrocinétique des milieux poreux. Etude expérimentale et modélisation appliquées au césium dans les matériaux cimentaires*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, Toulouse.
- Frizon F., Lorente S., Auzuech C., 2005, *Nuclear decontamination of cementitious materials by electrokinetics: An experimental study*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2018-2025.
- Frizon F., Lorente S., Ollivier J. P., Thouvenot P., 2003, *Transport model for the nuclear decontamination of cementitious materials*, Computational Materials Science, Vol. 27, 507-516.
- Gallé C., 2001, *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum- and freeze-drying*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, 1467-1477.
- Hunter R. J., 1981, *Zeta potential in colloids science: principles and applications*, Academic Press.

## Références Bibliographiques

- Jougnot D., Revil A., Leroy P., 2009, *Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 73, 2712-2726.
- Kawamura M. and Takemoto K., 1988, *Correlation between pore solution composition and alkali silica expansion in mortars containing various fly ashes and blastfurnaces slags*, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol. 10, 215-223.
- Kaya A. and Yukselen Y., 2005, *Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals*, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 42, 1280-1289.
- Khitab A., Lorente S., Ollivier J. P., 2003, *Penetration of ionic species into saturated porous media: the case of concrete*, *International Journal of Energy Research*, Vol. 27, 907-917.
- Krabbenhøft K. and Krabbenhøft J., 2008, *Application of the Poisson-Nernst-Planck equations to the migration test*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 77-88.
- Leemann A. and Lothenbach B., 2008, *The influence of potassium-sodium ratio in cement on concrete expansion due to alkali-aggregate reaction*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 1162-1168.
- Li L. Y. and Page C. L., 1997, *Modeling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients*, *Computational Materials Science*, Vol. 9, 303-308.
- Li Y-H. and Gregory S., 1974, *Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 38, 703-714.
- Locoge P., Massat M., Ollivier J. P., Richet C., 1992, *Ion diffusion in microcracked concrete*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, 431-438.
- Lorente S. and Ollivier J. P., 2006, *Scale Analysis of Electromigration Through Porous Media*, *Journal of Porous Media*, Vol. 9, 1-14
- Lorente S., Carcassès M., Ollivier J. P., 2003, *Penetration of ionic species into saturated porous media: the case of concrete*, *International Journal of Energy Research*, Vol. 27, 907-917.
- Lorente S., Voinitchi D., Bégué-Escaffit P., Bourbon X., 2007, *The single-valued diffusion coefficient for ionic diffusion through porous media*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 024907.
- Maes N., Moors H., Wang L., Delècaut G., De Cannière P., Put M., 2002, *The use of electromigration as a qualitative technique to study the migration behaviour and speciation of uranium in the boom clay*, *Radiochimica Acta*, Vol. 90, 741-746.
- McGrath F.F. and Hooton R.D., 1996, *Influence of voltage on chloride diffusion coefficients from chloride migration tests*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, 1239-1244.
- Mercado H., Lorente S., Bourbon X., 2012, *Chloride diffusion coefficient: A comparison between impedance spectroscopy and electrokinetic tests*, *Cement and Concrete Composites*, Vol.34, 68-75.
- Mercado H., Lorente S., Bourbon X., 2013, *The diffusion coefficient of ionic species through unsaturated materials*, *Transport in Porous Media*, Vol. 96, 469-481.
- Mercado H., 2012, *Transferts aqueux à travers les matériaux cimentaires partiellement saturés*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, Toulouse.
- Michel M., 2009, *Accélération du ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, INSA de Lyon, Lyon.

## Références Bibliographiques

- Miller D. G., 1966, *Application of irreversible thermodynamics to electrolyte solutions. I. Determination of ionic transport coefficient  $L_{ij}$  for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 70, 2639-2659.
- Motellier S., Devol-Brown I., Savoye S., Thoby D., Alberto J-C., 2007, *Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France)*, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 94, 99-108.
- Muurinen A., Penttilä-Hiltunen P., Uusheimo K., 1988, *Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite*, Scientific Basis of Nuclear waste Management, Vol. 12, 743-748.
- Nguyen T. S., Lorente S., Carcassès M., 2009, *Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study*, Construction and Building Materials, Vol. 23, 795-803.
- Nonat A., 1992, *La durabilité des bétons, chapitre 2, l'hydratation des ciments*, sous la direction de Jacques Baron et de Jean-Pierre Ollivier, Collection de l'association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées.
- Norme NF EN 197-1, Février 2001, *Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, norme AFNOR.
- Norme NF M60-326, Octobre 2006, *Technologie du cycle du combustible – Déchets – Détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans un matériau de confinement*, norme AFNOR.
- Norme NF P18-459, Mars 2010, *Essai pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumique*, norme AFNOR.
- Nugue F., Yssorche-Cubaynes M-P., Ollivier J.P., 2007, *Innovative study of non-steady state tritiated water diffusion test*, Cement and Concrete Research, Vol. 37, 1145-1151.
- Odian G. and Kruse R., 1969, *Diffusional effects of radiation-induced graft in polymerization*, Journal of Polymer Science, Vol. 22, 691-712
- Onsager L., 1931<sup>a</sup>, *Reciprocal relations in irreversible processes. I.*, Physical Review, Vol.37, 405-426.
- Onsager L., 1931<sup>b</sup>, *Reciprocal relations in irreversible processes. II.*, Physical Review, Vol. 38, 2265-2279.
- Pisch A., Wattez T., Pasturel A., 2011, *First principles calculations of anhydrous cement clinker phases*, International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid.
- Pointeau I., Coreau N., Reiller P.E., 2008, *Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands*, Radiochimica Acta, Vol. 96, 367-374.
- Razdolescu A.C. and Cassette P., 2004, *Standardization of tritiated water and <sup>204</sup>Tl by TDCR liquid scintillation counting*, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 60, 493-497.
- Revil A., 1999, *Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model*, Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 212, 503-522.
- Richardson J.M., Biernacki J.J., Stutzman P.E., Bentz D.P., 2002, *Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 85, 947-953.
- Richet C., 1992, *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques – influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts*, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay.

## Références Bibliographiques

- Rivard P., Bérubé M. A., Ollivier J.P., Ballivy G., 2007, *Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction*, Materials and Structures, Vol. 40, 909-921.
- Rubinstein I., 1990, *Electro-diffusion of ions*, Society for industrial and applied mathematics, Philadelphia.
- Samson E., Lemaire G., Marchand J., Beaudoin J. J., 1999<sup>a</sup>, *Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions*, Computational Materials Science, Vol. 15, 285-294.
- Samson E., Marchand J., Beaudoin J. J., 1999<sup>b</sup>, *Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1341-1345.
- Samson E., Marchand J., Snyder K. A., 2003, *Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results*. Materials and Structures, Vol. 36, 156-165.
- Savoye S., Page J., Puente C., Imbert C. and Coelho D., 2010, *New experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: a case study with Callovo-Oxfordian argillite*, Environmental Science and Technology, Vol. 44, 3698-3704.
- Savoye S., Page J., Puente C., Imbert C., Coelho D., 2010, *New experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium : a case study with Callovo-Oxfordian argillite*, Environmental Science and Technology, Vol. 44, 3698-3704.
- Schmidt F. and Rostasy F. S., 1993, *A method for the calculation of the chemical composition of the concrete pore solution*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1159-1168.
- Sha W. and Pereira G.B., 2001, *Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, 327-329.
- Shannon R.D., 1976, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica A, Vol. 32, 751-767.
- Shehata M.H., Thomas M.D.A, Bleszynski R.F., 1999, *The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1915-1920.
- Simonnet G., 1986, *Les mesures de radioactivité à l'aide des compteurs à scintillateur liquide*, Ed. Eyrolles.
- Snyder K. A., 2001, *The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations*, Concrete Science and Engineering, Vol. 3, 216-224.
- Snyder K. A., Feng X., Keen B. D., Mason T. O., 2003, *Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  concentrations*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 793-798.
- Tang D.H., Frind E.O., Sudicky E.A., 1981, *Contaminant transport in fractured porous media: analytical solution for a single fracture*, Water Resources Research, Vol. 17, 555-564.
- Tang L., Nilsson L-O., 1993, *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 247-253.
- Teerakarn A., Hirt D.E., Acton J.C., Rieck J.R., Dawson P.L., 2002, *Nisin Diffusion in Protein Films: Effects of Film Type and Temperature*, Journal of Food Science, Vol. 67, 3019-3025.
- Tevissen E., Soler J. M., Montarnal P., Gautschi A., Van Loon L. R., 2004, *Comparison between in situ laboratory diffusion studies of HTO and halides in Opalinus clay from Mont Terri*, Radiochimica Acta, Vol. 92, 781-786.
- Tits J., Jakob A., Wieland E., Spieler P., 2003, *Diffusion of tritiated water and  $^{22}\text{Na}^+$  through non-degraded hardened cement pastes*, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 61, 45-62.



## Références Bibliographiques

- Toumi A., François R., Alvarado O., 2007, *Experimental and numerical study of electrochemical chloride removal from brick and concrete specimens*, Cement and Concrete Research, Vol. 37, 54-62.
- Truc O., Ollivier J.P., Carcassès M., 2000<sup>a</sup>, *A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, 217-226.
- Truc O., Ollivier J.P., Nilsson L-O., 2000<sup>b</sup>, *Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test – MsDiff code*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, 1581-1592.
- Tumidajski P., 2005, *Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 1262-1268.
- Van Brakel J. and Heertjes P. M., 1974, *Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and constrictivity factor*, International Journal of Heat Transfer, Vol. 17, 1093-1103.
- Voinitchi D., Julien S., Lorente S., 2008, *The relation between electrokinetics and chloride transport through cement-based materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, 157-166.
- Vu T. H., Frizon F., Lorente S., 2009, *Architecture for gas transport through cementitious materials*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 42, 105501.
- Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S., 1953, *Self-diffusion and Structure of Liquid Water. III. Measurement of the Self-diffusion of Liquid Water with  $H^2$ ,  $H^3$  and  $O^{18}$  as tracers*, Journal of American Chemical Society, Vol. 75, 466-470.
- Washburn E. W., 1921, *The dynamics of capillary flow*, Physical Review, Vol. 17, 273-283.
- Wattez T., Duhart-Barone A., Lorente S., 2013, *Modeling of Nuclear Species diffusion through cement-based materials*, Transport in Porous Media, DOI 10.1007/s11242-013-0167-5.
- Wilson J., 1954, *Diffusion effects of the photochemistry of solid films*, Journal of Chemical Physics, Vol. 22, 334-343.
- Zeghichi L., Mezghiche B., Chebili R., 2005, *Study of the effect of alkalis on the slag cement systems*, Journal of Canadian Civil Engineering, Vol. 32, 934-939.